

SÉRIE A, N°
N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL LAVALOU

1^{re} THÈSE. — PRÉPARATION ET POLYCONDENSATION DES ACIDES
AMINO-11 UNDÉCANOÏQUES N-SUBSTITUÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. R. LUCAS.....	<i>Président.</i>
G. CHAMPETIER....	} <i>Examineurs.</i>
M. MAGAT.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1961

SÉRIE A, n°
N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL LAVALOU

1^{re} THÈSE. — PRÉPARATION ET POLYCONDENSATION DES ACIDES
AMINO-11 UNDÉCANOÏQUES N-SUBSTITUÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. R. LUCAS.....	<i>Président.</i>
G. CHAMPETIER....	} <i>Examineurs.</i>
M. MAGAT.....	

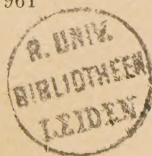
PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	QUELET	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	AMIEL	T	Chimie des Solides.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.	J.-P. MATHIEU	T	Recherches physiques.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
EPHRISSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expériment. des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
THÉLLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	PISOT	T	Calcul des probabilités.
PONCIN	T	Mécanique générale.	E. ROCH	T	Géologie.

PROFESSEURS (suite)

SCHATZMANN	T	Astrophysique.	M ^{me} ALBE-FESSARD.	Psychophysiology.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	FRIEDEL	Physique des solides (Orsay).
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	M. JULIA	Chimie organ. structurale.
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).	LENDER	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
RIZET	T	Génétique (Orsay).	MAGAT	Physico-chimie des rayonnements.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	MONOD	T Biochimie cellulaire.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	BERNOT	T Physiol. anim. (Orsay)
SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.	CHARLOT	T Chimie analytique.
BRUSSET		Chimie générale.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	LEMÉE	T Physiol. B.M.P.V. (Orsay)
M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.	GUÉRIN	T Chimie (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)	M. CHATELET	Chimie (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).	JEAN	Physique (Orsay).
BRUN	T	Mécan. expérimentale des fluides.	MATTLER	T Physique (Orsay).
LEDERER	T	Chimie biologique.	L. MICHEL	Physique théor. (Orsay)
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).	RUMPF	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BERGERARD	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BERTEIN	Électronique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (M.P.C.).	M ^{me} COUTURE	Thermodynamique et mécanique physique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).	ELLENBERGER	Géologie appliquée.
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).	FRANC	Biol. animale (P.C.B.).
OLMER	T	Énergétique générale.	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay).
ROUAULT	T	Physique.	STOLKOWSKI	Biol. animale (P.C.B.).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	ACHER	Chimie biol. (Orsay).
BARCHIEWITZ		Chimie physique.	BAUDOIN	Biologie.
BROSSEL	T	Physique atomique.	BEAUMONT	Biologie animale.
BUSER		Biologie animale (P.C.B.)	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.)	BOURREAU	Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
CASTAING	T	Physique (Orsay).	D. CURIE	Physique (M.G.P.).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.	DURAND-DELCA	Géologie.
MOYSE	T	Biologie végétale (Orsay).	FRÉON	Chimie organique (Orsay)
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).	HELLER	Physiologie végétale.
POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.)	TORTRAT	Calcul des probabilités.
PULLMANN		Chimie théorique.	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).	MAGNAN	Physique (P.C.B.).
TONNELAT		Biologie physico-chim.	DAUBEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
VILLE	T	Econométrie.	M ^{lle} FOURCROY	Biol. végétale (S.P.C.N.)
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).	BARAUD	Physiologie cellulaire.
DODE	T	Chimie (Orsay).	NOIROT	Évolution des êtres organisés.
FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).	M ^{me} FOURÈS-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (Orsay).	M ^{lle} VEIL	Physiologie générale.
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	LWOFF	T Microbiologie.
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).	SIESTRUNK	T Mécanique physique et expérimentale.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay).
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	CABANNES	T Mécanique générale.
DELANGE	T	Mathématiques générales (Orsay).	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.		
G. LUCAS	T	Géologie.		
ALLARD	T	Chimie physique.		
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).		
BRICARD	T	Météorologie.		

Secrétaire Général R. POUILLAIN

A MES PARENTS

A MA FEMME

AUX MIENS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. CHAMPETIER

Membre de l'Institut,

Directeur des Études à l'École Supérieure de Physique
et de Chimie industrielles de la Ville de Paris,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris,

Directeur honoraire du Centre National de la Recherche Scientifique.

En témoignage de ma profonde admiration.

Je remercie M. le Professeur R. Lucas, Directeur de l'École supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, d'avoir accepté la Présidence de mon jury de thèse et M. le Professeur M. Magat, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de la Ville de Paris, sous la direction de M. le Professeur G. Champetier.

Je le remercie pour ses encouragements et ses conseils précieux et tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour sa grande bienveillance.

Que MM. Fréjacques et Paris, Directeurs des recherches de la Compagnie Péchiney, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches.

Je remercie également M. Thiesse, Directeur du Centre de Recherches de Péchiney, pour m'avoir permis de travailler en collaboration avec ses ingénieurs ; l'aide technique et les conseils de MM. Larnaudie et Tertian ont été pour moi d'un grand profit.

L'appui amical des anciens du laboratoire, MM. R. Aelion, J. Despas et J. Khaladji m'a fait éviter bien des embûches.

Enfin, je ne saurai oublier la sympathique ambiance du Laboratoire ; que tous mes camarades et particulièrement MM. Guinot et Pied trouvent ici l'expression de mon amitié.

PRÉPARATION ET POLYCONDENSATION DES ACIDES AMINO-11 UNDÉCANOÏQUES N-SUBSTITUÉS (*)

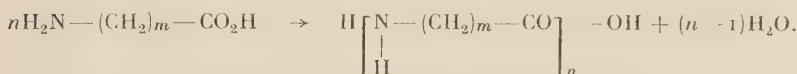
Par MICHEL LAVALOU

INTRODUCTION

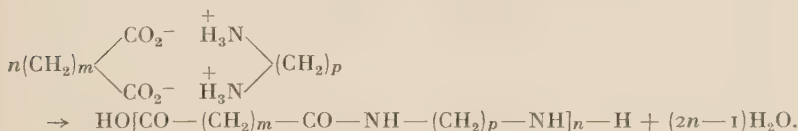
Depuis W. H. Carothers, les recherches et les applications industrielles concernant les polyamides se sont considérablement développées.

Trois types de réaction sont utilisés pour obtenir ces polymères :

— Polycondensation des ω -aminoacides (rilsan) :



— Polycondensation des sels diacides-diamines (nylon) :



— Polymérisation des lactames (perlon) :



Les propriétés classiques de ces hauts polymères (point de fusion élevé, insensibilité à la plupart des solvants, haute cristallinité) peuvent être modifiées par l'une des méthodes suivantes (1) :

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 16 juin 1958 devant la Commission d'examen.

(1) G. SWANN, *Plastics Institute Trans. Journ.*, 1957, **25**, 56.

1° Par copolycondensation des produits utilisés industriellement : acides adipique ($\text{CO}_2\text{H} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}_2\text{H}$), sébacique ($\text{CO}_2\text{H} - (\text{CH}_2)_8 - \text{CO}_2\text{H}$), amino-11 undécanoïque ($\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CO}_2\text{H}$) ; hexaméthylène et décaméthylène diamines ($\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2$) ; caprolactame ($\text{NH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO}$) (2).

2° En recourant à la polycondensation de monomères particuliers : l'influence d'un certain nombre de facteurs étant maintenant bien connue (3), il est possible de prévoir certaines modifications des propriétés, en fonction de la nature des monomères.

3° Par réactions chimiques sur les polycondensats.

De nombreux polymères, naturels ou synthétiques, sont susceptibles de donner des produits de transformation intéressants par réaction topochimique sur les groupements fonctionnels de leurs chaînes macromoléculaires (4). On peut signaler, en tout premier lieu, les dérivés de la cellulose (5), les modifications effectuées d'une manière assez semblable sur l'alcool polyvinylique (6), les produits de transformation du caoutchouc naturel (7), ou encore les polystyrènes substitués sur le noyau aromatique (8).

Toutefois le problème n'a pas été approfondi, jusqu'à présent, dans le cas des polyamides, la faible solubilité des produits classiques limitant considérablement le champ d'investigation ; les seuls travaux actuellement publiés se rapportent à l'action de l'aldéhyde formique sur une solution de « nylon » dans l'acide formique (9) et à l'action de l'oxyde d'éthylène, en milieu hétérogène, sur l'hydrogène de la fonction amide (10). Comme la solubilité des polyamides est considérablement améliorée par substitution à l'azote (11), il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés des polyamides N-substitués. Pour conserver la possibilité d'effectuer des réactions chimiques sur le polymère, il importe cependant d'introduire dans le groupement porté par l'azote et remplaçant l'atome d'hydrogène, une fonction chimique réactive,

(2) W. E. CATLIN, E. P. CZERWIN et R. H. WILEY, *J. Polymer Sci.*, 1947, **2**, 412 ; Cl. LAMBLING, *Thèse Paris*, 1958.

(3) G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 853.

(4) W. KERN, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, septembre 1957 ; W. KERN et R. C. SCHULZ, *Angew. Chem.*, 1957, **69**, 153.

(5) G. CHAMPETIER, *Dérivés cellulosiques*, Dunod, Paris, 1947.

(6) M. LAGACHE, *Thèse Paris*, 1952.

(7) J. LE BRAS et A. DELALANDE, *Les dérivés chimiques du caoutchouc naturel*, Dunod, Paris, 1950.

(8) G. B. BACHMAN, H. HELLMAN et al., *J. Org. Chem.*, 1947, **12**, 108.

(9) T. L. CAIRNS, H. D. FOSTER, A. W. LARCHAR, A. K. SCHNEIDER et R. S. SCHREIBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 651 ; T. L. CAIRNS, H. W. GRAY, A. K. SCHNEIDER et R. S. SCHREIBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 655.

(10) H. C. HAAS, S. G. COHEN, A. C. OGLESBY et E. R. KARLIN, *J. Polymer Sci.*, 1955, **15**, 427.

(11) G. CHAMPETIER et R. AELION, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 683.

hydroxylée, éthylénique ou aromatique, suffisamment stable pour ne pas intervenir au cours de la polycondensation.

Deux voies sont alors possibles :

— préparer des composés du type nylon ⁽¹²⁾ :



— ou du type rilsan :



Le dérivé bromé (I), $\text{Br} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CO}_2\text{H}$, qui donne par la suite l'acide amino-11 undécanoïque, monomère du rilsan, étant commercial, la seconde voie s'avère beaucoup plus simple. Elle a déjà été utilisée par R. Aelion et G. Champetier ⁽¹³⁾. Nous avons étendu les préparations de ce type et étudié plus en détail les polymères obtenus.

Une première partie de ce travail sera consacrée à la préparation des aminoacides N-substitués.

Dans une seconde partie, nous déterminerons leur structure par différentes méthodes physiques.

Un troisième chapitre a pour objet l'étude de l'influence de la chaîne latérale sur la cinétique de la polycondensation.

Enfin, nous donnerons dans les deux derniers chapitres les propriétés des polycondensats et copolycondensats.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES AMINOACIDES



I. — Partie théorique.

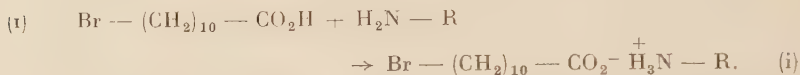
Les amines primaires, $\text{R} - \text{NH}_2$, réagissent sur l'acide bromo-11 undécanoïque (I) pour donner les aminoacides correspondants (II).

Lorsque l'on opère sur les produits purs, avec les amines aliphatiques

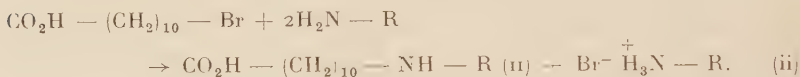
⁽¹²⁾ W. O. BAKER et C. S. FULLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1120 ; B. S. BIGGS, C. J. FROSCHE et R. H. ERICKSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 1016 ; E. L. WITTEBECKER, R. C. HOUTZ et W. W. WATKINS, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 875 ; J. R. LEWIS et R. J. W. REYNOLDS, *Chem. and Ind.*, 1951, 958.

⁽¹³⁾ R. AELION et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 529.

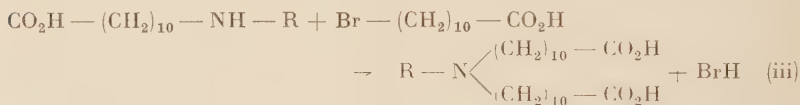
tout au moins, le premier stade, fortement exothermique, est la salification (i) :



La réaction elle-même (ii) est réalisée à une température telle que la vitesse soit suffisante (de 20° à 100° C) :



Comme il faut, d'autre part, éviter les doubles substitutions (iii), on est amené à utiliser 3 à 4 moles d'amine pour une mole de dérivé bromé :



Il est prudent d'opérer en atmosphère d'azote pour empêcher la carbonatation de l'amine à l'air atmosphérique.

Dans ces conditions, on obtient finalement un mélange : aminoacide (II) + amine en excès + bromhydrate d'amine (le sel de l'acide se décompose par hydrolyse dans les opérations suivantes).

— En solution aqueuse, l'acide est insoluble à froid. Il est séparé par essorage et lavage à l'eau (premiers termes de la série aliphatique).

— En solution alcoolique, le bromhydrate d'amine est peu soluble dans l'alcool à chaud ; il est éliminé par filtration : la cristallisation à 0° C conduit à l'acide (aniline) ou à un mélange acide + amine (*p*-nitraniline) relativement difficile à séparer.

— Avec l'amine pure, après avoir éliminé le bromhydrate d'amine lorsqu'il est insoluble dans l'amine à chaud (aniline), le produit de réaction est repris par l'eau, l'alcool ou les mélanges eau-alcool.

Le rendement brut est compris entre 60 et 95 p. 100.

L'acide est purifié par cristallisation dans l'alcool à 50 p. 100 (ce qui permet d'éliminer le bromhydrate entraîné, très soluble dans l'eau) puis dans l'alcool à 95 p. 100. Il est enfin sublimé sous un vide de 10⁻² mm de mercure (pompe à diffusion à vapeur de mercure) à 120°-140° C.

Nous avons préparé, par cette méthode, les acides portant latéralement les groupements suivants :

- méthyle, éthyle, *n*-propyle, isopropyle, *n*-butyle, isobutyle, tertio-butyle, *n*-hexyle.
- Allyle, ω -undécényle.
- β -Hydroxyéthyle.
- Phényle, *p*-isopropylphényle.

II. — Détails expérimentaux.

1° Produits de départ. — L'acide bromo-11 undécanoïque nous a été fourni par la Société Organico. Le produit brut est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole 35-50.

La plupart des amines que nous avons utilisées sont des produits commerciaux : méthylamine et éthylamine en solution aqueuse, *n*-propylamine, *n*-butylamine, isopropylamine, allylamine de la Société Prolabo ; isobutylamine, tertio-butylamine, hexylamine de Eastman. L'éthanolamine est purifiée par distillation, l'aniline par distillation sur poudre de zinc.

Deux amines ont été préparées au laboratoire : *a*) la *cumidine* par une méthode classique ⁽¹⁴⁾ : nitration du cumène par le mélange sulfonitrique et réduction du *p*-nitrocumène obtenu par l'étain et l'acide chlorhydrique ; *b*) l' ω -undécénamine par réduction du nitrile ou de l'amide undécénoïque à l'aide de l'hydrure mixte d'aluminium et de lithium (la méthode décrite antérieurement utilise la réduction du nitrile, en solution alcoolique, par le sodium ⁽¹⁵⁾).

2° Préparation des aminoacides. — 1) Acide N-méthyl amino-11 undécanoïque. — Précédemment étudié par Aelion ⁽¹⁹⁾, il a été préparé par une méthode plus simple ⁽²⁰⁾.

L'acide est sublimable sous 0,01 mm à 140° C. Les paillettes blanc nacré obtenues fondent à 138° C (bloc Maquenne).

2) Acide N-éthyl amino-11 undécanoïque. — Méthode identique à la précédente ; le produit sublimé fond à 120°-121° C au bloc Maquenne.

Anal. : C₁₃H₂₇O₂N : Calc. p. 100 : C, 68,07 ; H, 11,87 ; O, 13,95 ; N, 6,11. — Tr. : C, 67,37 ; H, 11,77 ; O, 13,99 ; N, 5,88.

3) Acide N-*n*-propyl amino-11 undécanoïque. — Même méthode de préparation ; fusion 131°-132° C (bloc Maquenne).

⁽¹⁴⁾ E. C. STERLING et M. T. BOGERT, *J. Org. Chem.*, 1949, **4**, 20 ; K. A. KOBE et E. M. LANGWORTHY, *Ind. Eng. Chem.*, 1957, **49**, 801.

⁽¹⁵⁾ F. KRAFFT et F. TRITSCHLER, *Ber.*, 1900, **33**, 3581.

⁽¹⁹⁾ R. AELION, *Ann. Chim.*, 1948, **1**.

⁽²⁰⁾ G. CHAMPETIER, M. LAVALOU et J.-P. PIED, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 708.

Anal. : $C_{14}H_{29}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 69,09 ; H, 12,01 ; O, 13,15 ; N, 5,76. — Tr. : C, 68,45 ; H, 12,16 ; O, 13,50 ; N, 5,52.

4) **Acide N-isopropyl amino-11 undécanoïque.** — La sublimation sous vide, très facile, donne de beaux cristaux, blanc nacré, fondant à 152°-153° C.

Anal. : $C_{14}H_{29}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 69,09 ; H, 12,01 ; O, 13,15 ; N, 5,76. — Tr. : C, 69,39 ; H, 11,80 ; O, 13,15 ; N, 5,47.

5) **Acide N-n-butyl amino-11 undécanoïque.** — Préparation et purification identiques aux précédentes ; le produit recristallisé fond à 138°-139° C (sublimé 139°-140° C).

Anal. : $C_{15}H_{31}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 69,99 ; H, 12,14 ; O, 12,43 ; N, 5,44. — Tr. : C, 69,66 ; H, 12,23 ; O, 12,49 ; N, 5,20.

6) **Autres dérivés saturés aliphatiques.** Acide N-isobutyl amino-11 undécanoïque.

Rendement 60 p. 100. Fusion 97° puis 118° C (sublimé 127° C).

Anal. : $C_{15}H_{31}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 69,99 ; H, 12,14 ; O, 12,43 ; N, 5,44. — Tr. : C, 69,80 ; H, 11,96 ; O, 12,56 ; N, 5,63.

— Acide N-tertiobutyl amino-11 undécanoïque. Rendement 60 p. 100. Fusion 142° puis 162° C (sublimé 165° C).

Anal. : $C_{15}H_{31}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 69,99 ; H, 12,14 ; O, 12,43 ; N, 5,44. — Tr. : C, 70,14 ; H, 12,15 ; O, 12,61 ; N, 5,33.

— Acide N-n-hexyl amino-11 undécanoïque. Rendement 50 p. 100. Fusion 107° puis 114° C.

Anal. : $C_{17}H_{35}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 71,58 ; H, 12,28 ; N, 4,91. — Tr. : C, 71,06 ; H, 11,91 ; N, 5,07.

7) **Acide N-allyl amino-11 undécanoïque** ⁽⁴²⁾.

Anal. : $C_{14}H_{27}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 69,66 ; H, 11,28 ; O, 13,26 ; N, 5,80. — Tr. : C, 69,75 ; H, 10,89 ; O, 13,51 ; N, 5,78.

L'insaturation a été déterminée par la méthode de Lucas et Pressman ⁽²¹⁾.

⁽²¹⁾ H. J. LUCAS et D. PRESSMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, 140.

8) **Acide N- ω -undécényl amino-11 undécanoïque.** — La réaction de l'amine sur le dérivé bromé s'effectue rapidement à 80° C. Après sublimation le point de fusion atteint 120°-121° C.

Anal. : $C_{22}H_{43}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 74,73 ; H, 12,26 ; O, 9,05 ; N, 3,96. — Tr. : C, 75,21 ; H, 12,28 ; O, 9,21 ; N, 4,11.

9) **Acide N- β -hydroxyéthyl amino-11 undécanoïque.** — Nous avons utilisé la méthode décrite par R. Aelion et G. Champetier⁽¹³⁾. Le produit obtenu fond à 132° C. Il n'est pas sublimable ; le chauffage sous 0,01 mm à 130° C produit une mousse insoluble due peut-être à la réaction des fonctions alcools.

10) **Acide N-phényl amino-11 undécanoïque.** — La préparation est analogue aux précédentes mais le bromhydrate d'aniline, insoluble dans l'aniline à chaud est séparé par filtration du mélange réactionnel à 80° C. La recrystallisation est effectuée dans l'alcool à 95° et donne un produit cristallin blanc fondant à 75°-76° C au bain d'acide.

Anal. : $C_{17}H_{27}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 73,60 ; H, 9,81 ; O, 11,54 ; N, 5,05. — Tr. : C, 73,23 ; H, 9,76 ; O, 11,80 ; N, 5,19.

11) **Acide N-(*p*-isopropyl phényl) amino-11 undécanoïque.** — Même préparation mais, après réaction, les liqueurs mères, diluées par un mélange alcool-éther, sont extraites à l'eau pour éliminer le sel d'amine partiellement soluble dans la cumidine. Après recrystallisation dans l'alcool, le point de fusion, au bain d'acide est de 45°-46° C.

Anal. : $C_{20}H_{33}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 75,19 ; H, 10,41 ; O, 10,02 ; N, 4,39. — Tr. : C, 74,94 ; H, 10,14 ; O, 10,85 ; N, 4,34.

12) **Autres dérivés aromatiques.** — Nous avons effectué des réactions semblables sur différentes amines aromatiques (*p*-nitraniline et α -naphtylamine en particulier) aussi bien en solution alcoolique qu'avec les produits purs. Il est facile de suivre l'avancement de la réaction en dosant le bromure formé. En chauffant suffisamment longtemps, il est toujours possible d'obtenir une réaction complète, mais la séparation des produits de la réaction est délicate. Les amino-acides aromatiques se polycondensent difficilement, nous n'avons pas poursuivi ces essais.

3° **Propriétés des monomères.** — 1) **Stabilité thermique.** — Les points de fusion des aminoacides purs (poudres blanches plus ou moins cristallines) sont compris entre 40° et 160° C (tableau I). On observe

très souvent deux points de fusion, pour les dérivés aliphatiques ; mais après sublimation le premier de ces points de fusion disparaît.

En présence d'air, la fusion s'accompagne d'un brunissement intense : en atmosphère inerte, le liquide reste en général incolore et se polycondense au-dessus de 150° C.

TABLEAU I

*Température de fusion des aminoacides N substitués
de la série undécanoïque : R — NH — (CH₂)₁₀ — CO₂H.*

R	F corrigé en ° C	
CH ₃ —	138	Bloc Maquenne
CH ₃ — CH ₂ —	120	»
CH ₂ OH — CH ₂ —	132	»
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	131-132	»
CH ₃ \ CH —	154	»
CH ₃ /		
CH ₂ = CH — CH ₂ —	108	»
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ —	139-140	»
CH ₃ \ CH — CH ₂ —	127	»
CH ₃ /		
CH ₃ — C —	147 puis 165	»
CH ₃ /		
CH ₃ — (CH ₂) ₄ — CH ₂ —	119	»
CH ₂ = CH — (CH ₂) ₈ — CH ₂ —	109 puis 119-121	»
	75-76	Bain d'acide
	45-46	»

Tous ces produits sont sublimables (sauf l'acide N-β-hydroxyéthyl amino-11 undécanoïque), quelquefois même à la pression atmosphérique (isopropyl et phényl).

2) Solubilité. — La solubilité varie considérablement avec la nature du substituant latéral ; dans la série aliphatique, l'affinité pour l'eau diminue lorsque la longueur de la chaîne croît, corrélativement la solubilité dans l'alcool augmente. Cependant tous ces produits restent insolubles dans l'éther, l'acétone, l'acétate d'éthyle. Les dérivés aro-

matiques, au contraire, sont très solubles dans ces derniers solvants (et dans les solvants organiques en général) mais tout à fait insolubles dans l'eau.

Le tableau II donne qualitativement quelques résultats obtenus.

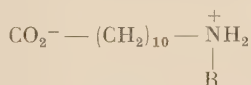
TABLEAU II

Solubilité des aminoacides : R — NH — (CH₂)₁₀ — CO₂H.

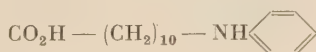
Solvant R		Eau			Et ₂ O		CHCl ₃	EtOH	Me ₂ CO	AcOEt
Méthyl	F	i	i	i	i	i	i	i	i	i
	C	s	i	i	i	s	i	as	i	i
Éthyl	F	i	i	i	i	i	as	s	i	i
	C	s	i	i	i	s	s	s	i	i
Propyl	F	i	ps	i	i	i	s	as	i	i
	C	as	as	i	i	s	s	s	i	i
Allyl	F	i	i	i	i	i	i	ps	i	i
	C	as	s	i	i	s	s	s	i	i
β-Hydroxy-éthyl	F	i	i	i	i	i	i	i	i	i
	C	s	i	i	i	i	i	as	i	i
Phényl	F	i	as	s	ps	s	s	as	s	s
	C	i	s	s	s	s	s	s	s	s

F : à froid (20° C).
C : à chaud (température d'ébullition du solvant).
i : insoluble ; ps : peu soluble ; as : assez soluble ; s : soluble.

Une opposition très nette se manifeste entre deux types d'acides. Elle est en relation avec l'existence de deux formes : la première, ionique, est classiquement admise pour tous les aminoacides :



la seconde non ionique semble propre aux dérivés N-arylés :

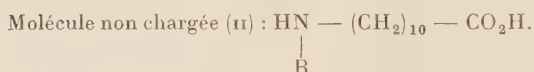
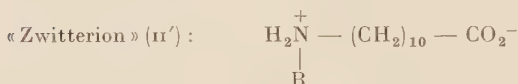


Nous avons pu démontrer l'existence de ces deux structures par l'étude des spectres d'absorption dans l'infra-rouge et par acidimétrie en milieu alcoolique.

DEUXIÈME PARTIE

STRUCTURE DES AMINOACIDES N-SUBSTITUÉS

Les aminoacides peuvent exister sous l'une ou l'autre des deux formes électriquement neutres :



Si la forme (II') est admise pour les aminoacides aliphatiques aussi bien en solution ⁽²²⁾ qu'à l'état solide ⁽²³⁾, par contre dans la série benzoïque, la forme moléculaire non chargée paraît prédominante.

Un certain nombre de méthodes physiques permettent de déterminer la structure des aminoacides ; nous avons utilisé les procédés suivants :

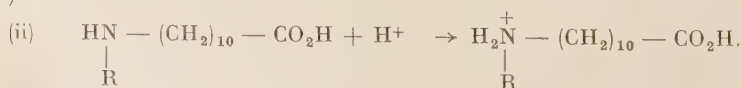
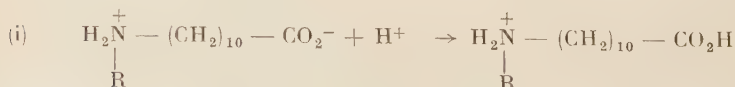
1° En solution : étude des courbes de neutralisation et spectrographie d'absorption dans l'ultraviolet.

2° A l'état solide : caractérisation des groupements ioniques par leurs fréquences d'absorption dans l'infra-rouge.

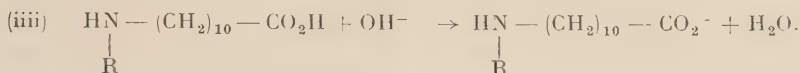
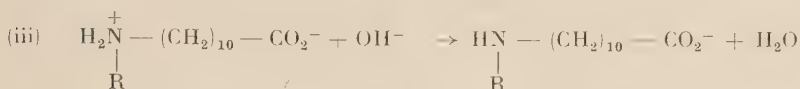
3° D'autres phénomènes ont confirmé les résultats obtenus par les méthodes précédentes.

I. — Courbes de neutralisation.

Suivant la forme de l'aminoacide en solution, l'addition d'ions H^+ se traduira par l'une des réactions :



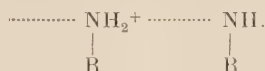
Parallèlement, l'addition d' OH^- correspond respectivement à :



Si les formes finales sont les mêmes, les paliers des courbes de neutralisation sont différents ; ainsi le tampon obtenu dans la réaction (i) est le mélange :



celui de la réaction (ii) étant :

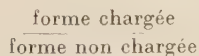


Pour décider de la structure initiale, il suffit de comparer les potentiels des paliers avec ceux de systèmes connus.

Les dosages ont été effectués sur des solutions alcooliques (éthanol absolu), avec le dispositif de mesure suivant :

— Potentiomètre (radiometer 22) ; électrode de verre (radiometer G202B) ; électrode au calomel.

Dans ces conditions, on ne peut s'attendre à des mesures valables en valeur absolue par suite du mauvais fonctionnement de l'électrode de verre en milieu anhydre (le potentiel des paliers n'est pas assuré à plus de 20 mV près). Les phénomènes de précipitation, d'autre part, peuvent influencer les relations entre le potentiel et le rapport des concentrations apparentes :



les neutralisations ont été effectuées sur des solutions contenant environ 2 millinormalités d'acide dans 50 cm³ d'alcool absolu, solutions initialement saturées pour la plupart des produits étudiés.

Cependant, les résultats obtenus sont probants comme le montre le tableau III.

Les aminoacides à substituant aliphatique, en solution dans l'alcool absolu, sont à l'état « Zwitterion » ; l'acide N-phényl amino-11 undécanoïque se trouve sous la forme II, molécules non chargées.

TABLEAU III

Potentiels des paliers de neutralisation des aminoacides secondaires de la série undécanoïque et des corps de référence.

R	Palier (mV) — RNH — RNH ₂ ⁺	Palier (mV) — CO ₂ H — CO ₂ ⁻	Moyennes	
			— RNH — RNH ₂ ⁺	— CO ₂ H — CO ₂ ⁻
Méthyl	238	28	217	42
Éthyl	237, 216, 211	61, 46		
C ₂ H ₄ OH	232	20		
n-Propyl	204	34		
isoPropyl	216	40		
Allyl	180	39		
n-Butyl	206	33		
terButyl	230	54		
Diéthylamine	177			
Phényl	— 163	101		
Méthylaniline	— 195			
Ac. undécanoïque		94		

R aliphatique : forme (II') « Zwitterion ».
R aromatique : forme (II) molécule non chargée.

II. — Spectrographie d'absorption dans l'ultra-violet.

L'aniline et l'ion anilinium ont des spectres d'absorption différents dans l'ultra-violet ⁽²⁴⁾. Il est possible de vérifier les conclusions de l'étude précédente par spectrographie dans cette région du spectre.

En effet, si la structure de l'acide N-phényl amino-undécanoïque est du type (II), le spectre ultra-violet doit correspondre à celui de l'aniline ; sinon, il sera analogue à celui de l'ion anilinium.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman ; les résultats sont rassemblés dans les figures 1 et 2.

⁽²⁴⁾ L. A. FLEXSER, L. P. HAMMET et A. DINGWALI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2103.

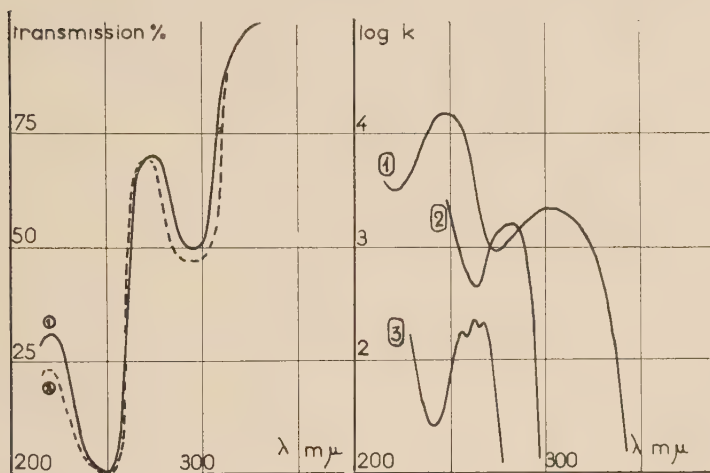


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres U.-V. d'une solution de N-phényl $1,7 \cdot 10^{-4}$ M dans EtOH absolu (1) — et d'une solution de N-méthyl aniline de même concentration (2) - - -.

Fig. 2. — Coefficients d'absorption moléculaire du N-phényl (1), de l'aniline (2) et de l'ion anilinium (3).

III. — Spectrographie d'absorption dans l'infra-rouge.

Depuis les premiers travaux d'Edsall ⁽²²⁾, de nombreux auteurs ont étudié le caractère bipolaire des α -aminoacides (en solution ou à l'état solide) à l'aide de la spectrographie Raman ou infra-rouge.

Lenormant ⁽²⁵⁾, Gaumann et Gunthard ⁽²⁶⁾, Despas, Khaladji et Vergoz ⁽²³⁾ ont montré que la nature ionique de ces composés n'est pas influencée par le nombre d'atomes de carbone séparant les groupements —NH_2 et CO_2H . L'ensemble de ces résultats a permis de fixer avec précision les caractéristiques des spectres infra-rouges des aminoacides primaires.

Par contre, les données relatives aux groupements NH_2^+ des aminoacides secondaires sont rares et discutables. L'analyse des spectres d'absorption des acides amino-11 undécanoïques N-substitués et de leurs dérivés apporte, dans ce domaine, des conclusions intéressantes

⁽²²⁾ J. T. EDSALL et M. H. BLANCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **55**, 2337 ; J. T. EDSALL, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 1 ; 1937, **5**, 508.

⁽²³⁾ J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 1105.

⁽²⁵⁾ H. LENORMANT, *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 327 ; 1952, **49**, 635.

⁽²⁶⁾ T. GAUMANN et H. H. GUNTARD, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 53.

et confirme les structures proposées dans les paragraphes précédents.

Pour la commodité de la présentation, nous étudierons successivement les régions $3\,500\text{--}1\,800\text{ cm}^{-1}$, $1\,800\text{--}1\,400\text{ cm}^{-1}$ et $1\,400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, des spectres obtenus sur un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau, les préparations étant des suspensions d'acides aminés dans le nujol ou des pastilles bromure de potassium-acide aminé solide.

1° Domaine $3\,500\text{--}1\,800\text{ cm}^{-1}$: $2,8$ à $5,5\text{ }\mu$. — Le dépouillement de cette première partie des spectres est relativement simple.

L'apparition du caractère ionique supprime, dans le spectre des acides aminés primaires, la bande d'absorption située entre $3\,300$ et $3\,500\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de valence $\text{N} - \text{H}$. Il apparaît, par contre, une absorption à $3\,100\text{ cm}^{-1}$ qui n'a pas toujours été reconnue ⁽²²⁾ ⁽³¹⁾ mais qui semble caractéristique du groupement $-\text{NH}_3^+$ ⁽²⁸⁾ ⁽²⁹⁾ (p. 203) car elle se retrouve dans les chlorures avec plus ou moins de netteté (l'étude de ce point, relativement douteux, n'a pas été approfondie). De plus, dans ces mêmes acides aminés, on observe généralement (entre $2\,000$ et $3\,000\text{ cm}^{-1}$), une ou plusieurs bandes caractéristiques, qui existent aussi dans les spectres des chlorures. Ainsi, pour l'acide amino-11 undécanoïque la fréquence de cette absorption est de $2\,120\text{ cm}^{-1}$; elle est de $2\,040\text{ cm}^{-1}$ dans le chlorure de l'ester éthylique correspondant.

On trouve des résultats analogues pour les acides aminés secondaires. Non ioniques, ils présentent à $3\,400\text{ cm}^{-1}$ une bande nette due à la vibration de valence $\text{N} - \text{H}$ (ici dans $-\text{NH} - \text{R}$ ⁽³³⁾). Il ne semble pas y avoir de bande correspondant à l'absorption du NH_3^+ dans les acides aminés primaires ($3\,100\text{ cm}^{-1}$). Cependant on trouve systématiquement un épaulement faible à $3\,000\text{ cm}^{-1}$, pour les produits ioniques.

Par contre, il existe dans la région $2\,500\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$ une ou plusieurs absorptions déjà signalées par Randall dans le cas de la sarcosine ($\text{CH}_3 - \text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \text{CO}_2^-$), de son chlorure, de la proline, de son chlorure et du chlorure de N-phényl glycine (signalons que Randall considère que l'acide aminé libre est lui-même sous la forme ionique).

Si l'on met à part ce dernier cas, ces bandes se trouvent entre $3,58$ et $4,20\text{ }\mu$ ($2\,800$ à $2\,380\text{ cm}^{-1}$); dans nos spectres elles sont situées entre $2\,780$ et $2\,230\text{ cm}^{-1}$. Les dérivés N-phényl et N-(p-isopropyl phényl) ne présentent pas d'absorption dans ce domaine, le chlorure du dérivé N-phényl absorbe à $2\,660$, $2\,600$ et $2\,420\text{ cm}^{-1}$ (faiblement à $2\,500$ et $2\,450\text{ cm}^{-1}$).

⁽²⁸⁾ N. FUSON, M. L. JOSIEN et R. L. POWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1.

⁽²⁹⁾ L. J. BELLAMY, *The infra-red spectra of complex molecules*. Methuen, Londres, 1956 (2^e édition).

⁽³³⁾ R. E. RICHARDS et W. R. BURTON, *Trans. Farad. Soc.*, 1949, **45**, 874.

Le spectre du N-phényl amino-11 undécanoate de sodium est tout à fait semblable à celui de l'acide correspondant tandis que les bandes situées entre 2 200 et 2 800 cm^{-1} dans le dérivé N-éthylé disparaissent dans le N-éthyl amino-11 undécanoate de sodium ; simultanément il apparaît une absorption à 3 300 cm^{-1} (vibration de valence N — H).

Dans cette région, on trouve évidemment les absorptions dues aux différents types de vibration de valence C — H.

Les différents spectres étudiés sont représentés sur la figure 3.

2° **Domaine 1 800-1 400 cm^{-1} :** 5,5 à 7,15 μ . — Dans cette seconde région, plus complexe, le premier problème qui se pose est de situer la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence asymétrique de l'ion CO_2^- . Étudiée par Lecomte et ses coll. ⁽²⁷⁾ dans le cas des sels métalliques des acides organiques, elle a été caractérisée par de nombreux autres chercheurs dans les spectres des aminoacides du type « Zwitterion ». Le domaine le plus généralement admis est 1 560-1 600 cm^{-1} , Gaumann la fixant à 1 572 cm^{-1} pour les ω -aminoacides en C_6 , C_8 , C_9 , C_{10} . Cependant, d'après les travaux de Lenormant, elle se trouverait à 1 650 cm^{-1} dans l'acide amino-11 undécanoïque tandis que Randall la situerait à 1 615-1 620 cm^{-1} pour la sarcosine et la proline. De la comparaison des spectres des différents produits étudiés, il ressort que deux classements sont possibles :

1) admettre que l'absorption due au CO_2^- se trouve à 1 640 cm^{-1} dans l'acide amino-11 undécanoïque et elle serait alors située à 1 625-1 650 cm^{-1} dans les dérivés N-substitués correspondants ;

2) ou interpréter l'épaulement (que l'on trouve toujours dans le spectre de l'acide amino-11) à 1 560 cm^{-1} , dans la bande due au NH_3^+ , comme l'absorption du CO_2^- .

Dans le premier cas, il faut élargir considérablement la zone admise pour la fréquence de vibration de valence asymétrique du carboxyle ; le deuxième, qui correspond à l'interprétation de Gaumann, nous semble plus valable pour les raisons suivantes :

a) l'épaulement se transforme en une bande moyenne à forte (1 555-1 575 cm^{-1}) dans d'autres dérivés de l'acide amino-11 ⁽⁵¹⁾ du type :

⁽²⁷⁾ C. DUVAL, J. LECOMTE et F. DOUVILLE, *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 5.

⁽³⁰⁾ R. N. JONES et C. SANDORFY, The application of infra-red and Raman spectroscopy to the elucidation of molecular structure. Dans *Chemical Applications of Spectroscopy*, vol. 9 de *Technique of Organic Chemistry*. A. Weissberger, Interscience, New York, 1956.

⁽³¹⁾ H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON et J. R. DANGL, *Infrared determination of Organic Structures*, D. Van Nostrand, New York, 1952.

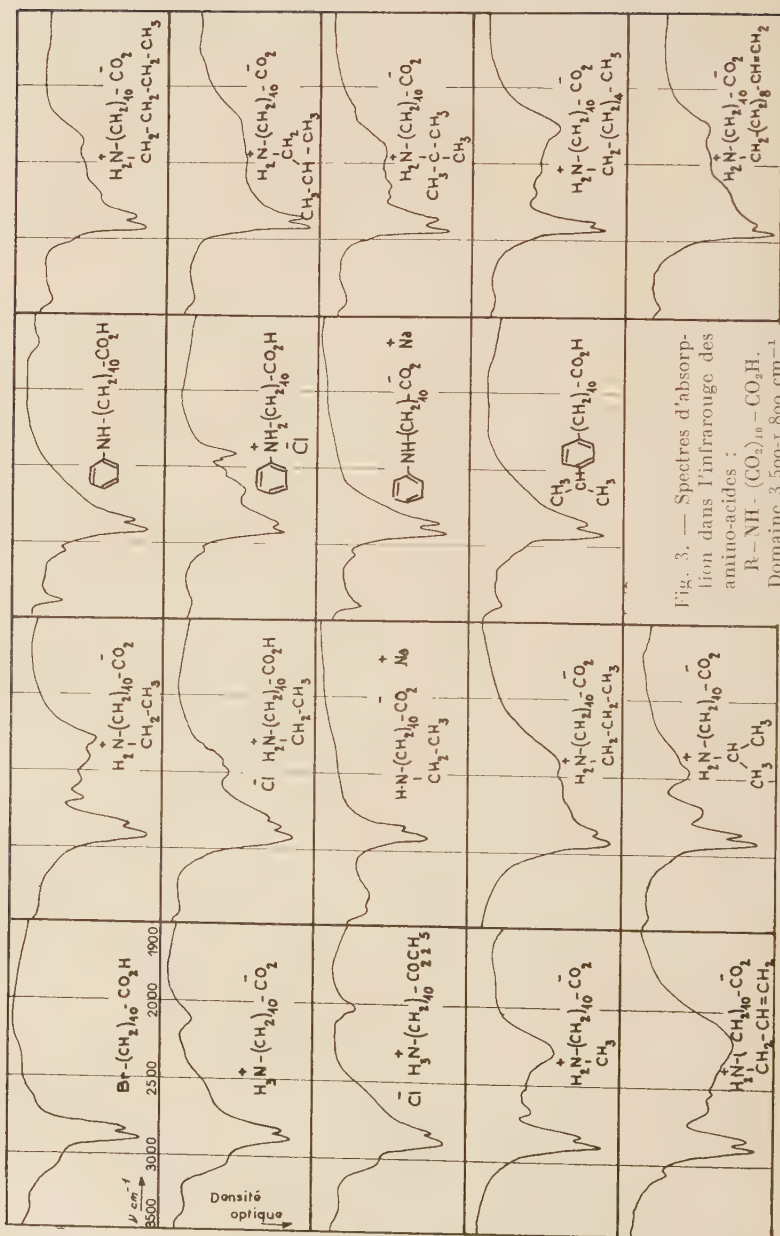
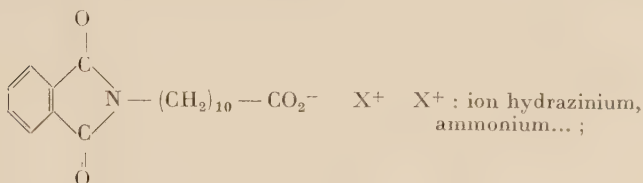


Fig. 3. — Spectres d'absorption dans l'infrarouge des amino-acides :
 R-NH-(CO₂)₁₀-CO₂H.
 Domaine 3500-800 cm⁻¹.



b) les fréquences de déformation du NH_3^+ sont légèrement plus élevées dans le « Zwitterion » que dans le chlorhydrate, ce qui semble assez général⁽³⁰⁾ (p. 521) ;

c) ce choix permet de conserver le domaine classiquement admis pour la fréquence considérée en l'étendant d'une dizaine d'unités vers les faibles fréquences (sinon il faut élargir la zone d'une cinquantaine de cm^{-1} vers les fortes fréquences)⁽³⁴⁾ ;

d) enfin il y a correspondance parfaite, dans ces conditions, entre les fréquences d'absorption des spectres des sels de sodium (dérivés N-éthylé ou N-phénylé) et des « Zwitterions ».

Ces résultats étant admis, les spectres s'interprètent en général assez bien.

En suivant l'ordre des fréquences décroissantes, on trouve les bandes d'absorption correspondant aux vibrations suivantes :

— Vibration de valence CO dans les esters (1735 cm^{-1}) ;

— 1725 cm^{-1} : bande moyenne à forte, n'existant pas dans tous les aminoacides secondaires ioniques mais caractéristique de cette structure. Il faut remarquer que cette bande disparaît dans les produits séchés soigneusement ou sublimés sous vide. Ce phénomène peut être rattaché à l'existence de deux formes cristallines (deux points de fusion), et comparé aux spectres tout à fait différents obtenus par Lenormant pour deux formes de l'amino-11 ;

— $1690\text{-}1705 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence CO dans le groupement COOH non ionisé ;

— entre 1620 et 1655 cm^{-1} : vibration de déformation de —NH_2^+ dans les « Zwitterions » à laquelle se superpose la vibration de valence $\text{C}=\text{C}$ dans le groupement $\text{CH}=\text{CH}_2$ pour le N-allyl et le N-undécényl (peu net) ;

— à 1640 cm^{-1} puis 1515 cm^{-1} pour les « Zwitterions » et à 1625 cm^{-1} puis 1530 cm^{-1} pour les chlorhydrates, vibration de déformation de NH_3^+ ;

— à $1600\text{-}1615 \text{ cm}^{-1}$ puis $1500\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$: vibrations du noyau aromatique ;

— à 1595 cm^{-1} : vibration de déformation de NH_2^+ dans les chlorhydrates ;

— à $1530\text{-}1560$ et $1380\text{-}1410 \text{ cm}^{-1}$: vibration de valence asymétrique du carboxyle $(\text{COO})^-$;

⁽³⁴⁾ B. ELLIS et H. PYSZORA, *Nature*, 1958, 181.

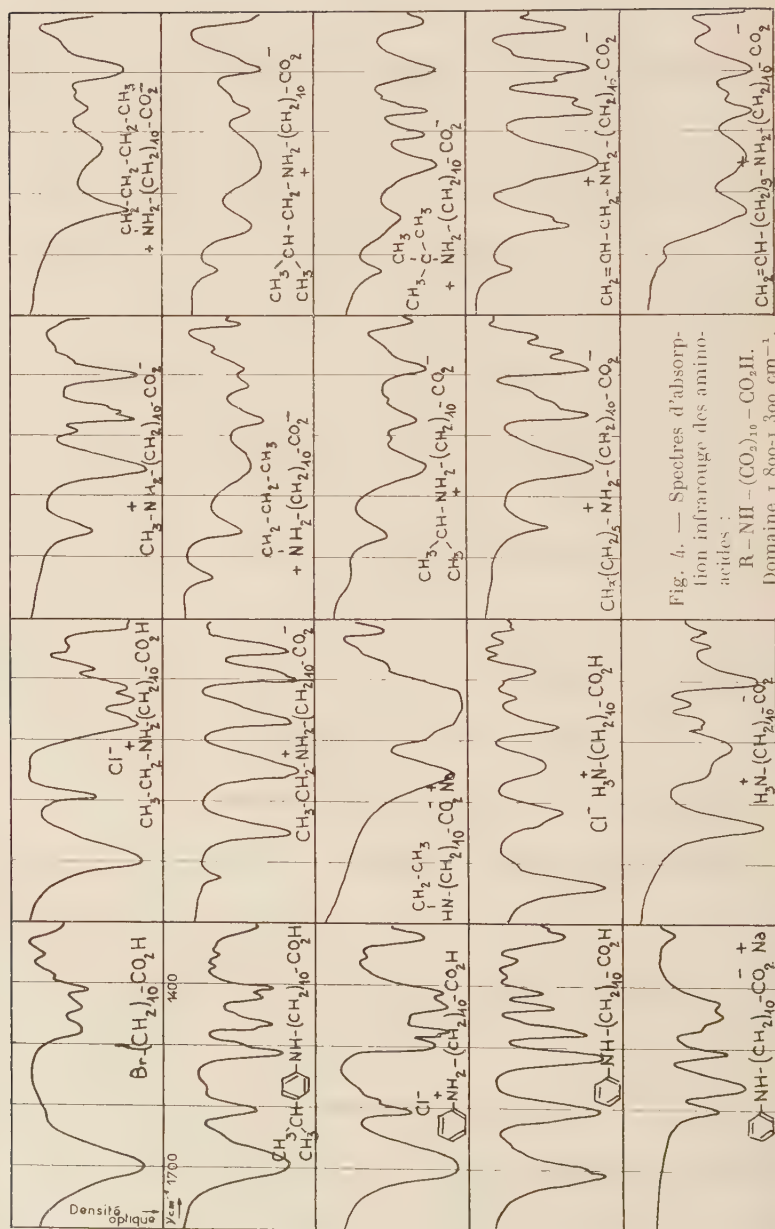


Fig. 4. — Spectres d'absorption infrarouge des aminoacides :
 $\text{R-NH}-(\text{CO}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$.
 Domaine 1300-800 cm^{-1} .

— entre 1 480 et 1 500 cm^{-1} , sous forme d'épaulement ou d'une bande moyenne à forte : absorption qui semble caractéristique des amino-acides secondaires ioniques ou de leurs chlorhydrates, mais qui n'est pas systématique ;

— 1 455 à 1 475 cm^{-1} : vibration de déformation de CH dans les méthylènes (« Scissoring ») ;

— 1 420-1 445 cm^{-1} : vibration identique pour les méthylènes en α des CO, qui se superpose à la vibration de déformation de CH dans le CH_2 du vinyle pour les dérivés N-allylé et N-undécényle ;

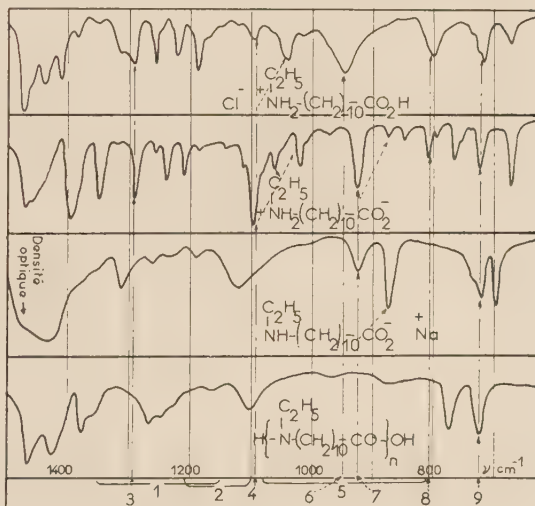
— 1 405-1 415 cm^{-1} : absorption due au COOH.

Les spectres sont représentés sur la figure 4.

3° Domaine 1 400-600 cm^{-1} . — L'interprétation complète de cette région apparaît impossible par suite du grand nombre de bandes provenant en particulier des vibrations de déformation des méthylènes ainsi que des vibrations de valence C — C dans le squelette hydrocarboné. La comparaison entre les spectres des aminoacides, de leurs chlorhydrates, de leurs sels de sodium et ceux des polyamides qui en dérivent par polycondensation (fig. 5) doit permettre de caractériser les fréquences

Fig. 5. — Absorption infrarouge dans le domaine 700-1 500 cm^{-1} . Série de l'acide N-éthyl amino-11 undécanoïque.

1. CH_2 , « wagging » et « twisting » (³⁰), p. 346.
2. — C — N Vibration de valence (³⁰), p. 531.
3. NH_2^+ « wagging ».
4. NH_2^+ « twisting ».
5. — C — C — Vibration de valence (³⁰), p. 350.
6. — CO_2^- Vibration de déformation (²⁷).
7. Absorption due au CO_2H (²⁹), p. 148.
8. NH_2^+ « rocking ».
9. CH_2 « rocking » (³⁰), p. 346.



des vibrations de déformation de l'ion NH_2^+ ; les résultats actuellement acquis ne sont pas suffisants pour être considérés comme définitifs. Nous les signalons à titre indicatif :

1 655-1 620 cm^{-1} : absorption forte « scissoring » ;

1 290-1 300 cm^{-1} : absorption forte « wagging » ;

1 090-1 115 cm^{-1} : absorption forte « twisting » ;

750-800 cm^{-1} : absorption moyenne à forte « rocking ».

En conclusion l'étude des spectres d'absorption dans l'infra-rouge nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

1) Les aminoacides secondaires aliphatiques sont ionisés à l'état solide.

Les aminoacides N-arylés se trouvent au contraire à l'état molécules non chargées.

2) Les ions NH_2^+ se caractérisent dans l'infra-rouge par les fréquences d'absorption suivantes :

Une ou plusieurs bandes entre 2 700 et 2 250 cm^{-1} ; ces absorptions sont caractéristiques mais non systématiques.

Fréquences de déformation de NH_2^+ :

1 655-1 620 cm^{-1} : absorption forte, la plus caractéristique, le spectre étant en général assez dépouillé dans ce domaine.

1 290-1 300 cm^{-1} : forte absorption.

1 090-1 115 cm^{-1} : forte absorption.

745-775 cm^{-1} : absorption moyenne à forte.

De plus certains aminoacides absorbent à 1 725 et à 1 480-1 500 cm^{-1} mais ces bandes sont trop irrégulières pour qu'on puisse leur trouver une signification.

IV. — Autres résultats.

Les deux structures mises en évidence par les méthodes sont caractérisées par d'autres propriétés.

Point de fusion. — Les produits ioniques ont un point de fusion supérieur à 100° C, les autres fondant à température nettement plus basse (40° à 75° C).

Solubilité. — Le caractère bipolaire apporte une solubilité, plus ou moins marquée, dans l'eau tandis que les dérivés arylés, non chargés, sont très solubles dans les solvants organiques.

Résistance électrique en cours de polycondensation. — Les mesures de résistance électrique ont été utilisées pour suivre qualitativement l'avancement de la polyamidification ⁽¹⁹⁾ ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾. L'influence de différents facteurs (température, pression, etc.) sera étudiée plus loin ; le N-phényl a, dès le début du chauffage, une résistance analogue à celle de ses homologues aliphatiques en fin de polycondensation. La structure non ionique de cet aminoacide est responsable de cette différence.

⁽³⁵⁾ J. DESPAS, Thèse Paris, 1955.

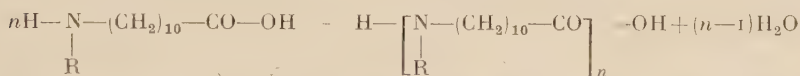
⁽³⁶⁾ F. WILOTH et W. DIETRICH, *Kolloid Z.*, 1955, **143**, 138.

TROISIÈME PARTIE

POLYCONDENSATION

I. — Théorie de la polyamidification.

Les aminoacides N-substitués de la série undécanoïque sont capables de se polycondenser suivant l'équation :



La théorie de ce type de polycondensation a été étudié par de nombreux auteurs ⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾ nous allons rappeler brièvement les résultats obtenus.

Soit le composé difonctionnel supposé parfaitement pur A — B, dans lequel le groupement B peut réagir sur A pour donner une liaison BA ; le polycondensat s'écrit :



N_0 est le nombre d'extrémités B par unité de volume (égal au nombre d'extrémités A) avant réaction, N ce nombre à l'instant t . L'avancement de la réaction p , rapport du nombre de groupements ayant réagi au nombre total de groupements est donné par :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

tandis que le degré de polymérisation moyen en nombre DP_n est le quotient : nombre total de motifs (ou nombre initial d'extrémités) sur nombre de molécules :

$$\text{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - p}$$

Plusieurs cas sont à considérer :

1° La réaction est du second ordre :

$$-\frac{dN}{dt} = kN^2.$$

⁽³⁷⁾ P. J. FLORY, *Chem. Rev.*, 1946, **39**, 137.

⁽³⁸⁾ G. CHAMPETIER et R. VERGOZ, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1950, **69**, 1.

Si k est indépendant de la longueur de chaîne séparant les deux groupements actifs (donc indépendant du temps) l'intégration est immédiate et donne :

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = kt, \quad \text{soit} \quad DP_n = 1 + kN_0 t_0$$

le degré de polymérisation croît linéairement en fonction du temps.

2° La réaction est du troisième ordre. — a) Adjonction d'un catalyseur acide :

$$-\frac{dN}{dt} = kC_{\text{cat}}N^2$$

Si la concentration du catalyseur reste constante ce cas se ramène au précédent et la réaction reste apparemment du 2^e ordre :

$$kC_{\text{cat}} = k' \quad -\frac{dN}{dt} = k'N^2.$$

b) Catalyse par les extrémités acides ⁽³⁷⁾ :

$$-\frac{dN}{dt} = kN^3$$

en supposant toujours k indépendant de la taille des macromolécules :

$$\frac{1}{N^2} - \frac{1}{N_0^2} = 2kt \quad \overline{DP}_n^2 = 1 + 2N_0^2 kt.$$

Le carré du degré de polycondensation croît linéairement en fonction du temps.

II. — Méthodes expérimentales.

L'avancement de la polycondensation peut être suivi :

1) Directement au cours de la réaction :

par mesure de la diminution de masse due au départ d'eau ;

par mesure de la résistance électrique ;

par mesure de la viscosité de fusion.

Cette dernière méthode, utilisée par R. Vergoz pour suivre la polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque ⁽³⁹⁾ est inapplicable

⁽³⁹⁾ R. VERGOZ, *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 101.

aux polyundécanamides N-substitués, leur viscosité étant trop faible aux températures de 210°-250° C, nécessaires pour effectuer la réaction à une vitesse raisonnable.

2) Par études de prises d'essais : dosage des groupements terminaux (potentiométriquement et conductimétriquement) ou viscosité en solution.

Les conditions d'utilisation de ces différentes méthodes seront étudiées successivement. Seul le dosage des groupements terminaux donne des résultats quantitatifs valables dans les cas étudiés.

1° Méthode thermogravimétrique. — 1) Principe de la méthode. — Nous avons utilisé pour ces essais une thermobalance de Chevenard à enregistrement graphique. La polycondensation a déjà été étudiée antérieurement par cette méthode ⁽³⁵⁾ ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾.

Soit Δm_t la perte de masse observée à l'instant t , Δm_c la perte de masse calculée théoriquement, M et M' les masses moléculaires respectives de l'acide et de l'eau, M la masse de monomère contenue dans le creuset :

$$\Delta m_c = \frac{m}{M} \times M'$$

$$p = \frac{\Delta m_t}{\Delta m_c} = \frac{M}{M'} \times \frac{\Delta m_t}{m}$$

et :

$$DP_n = \frac{1}{1-p}.$$

Pratiquement les mesures thermogravimétriques ne peuvent pas être utilisées valablement pour des $\overline{DP}_n$ supérieurs à 25.

De plus, de nombreuses causes d'erreurs systématiques sont à signaler :

— le four de la thermobalance n'est purgé de l'oxygène atmosphérique que d'une manière médiocre ; si cette purge est satisfaisante pour les produits aliphatiques saturés peu oxydables, elle est tout à fait insuffisante pour les dérivés éthyléniques ou aromatiques ;

— certains des monomères étudiés sont aisément sublimables et la perte de poids observée finit toujours par être nettement supérieure à la perte théorique ;

⁽⁴⁰⁾ G. CHAMPETIER et J. KHALADJI, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1623.

⁽⁴¹⁾ J. COLONGE et P. GUYOT, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, 233, 1604 ; P. GUYOT, *Thèse Lyon*, 1953.

— enfin, aux basses températures (120° à 150° C), la perte de masse ne correspond pas obligatoirement à l'avancement de la réaction de polycondensation; l'eau est en effet fortement retenue dans le milieu réactionnel, très visqueux à ces températures.

2) **Résultats expérimentaux.** — a) *Sublimation.* Il n'est pas possible, pour les réactions effectuées à 210° C sur le N-isopropyl, de fixer une limite de perte de poids, la sublimation étant beaucoup trop intense; une

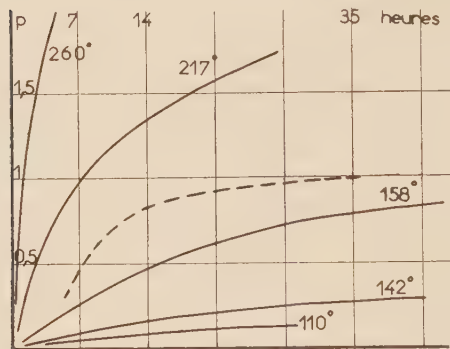


Fig. 6. — Polycondensation de l'acide N-phényl amino-11 undécanoïque à la thermobalance :

— Tracés directs $p = f$ (temps) à différentes températures.
 - - - - p_{corr} à 260° C.

correction ne donne qu'une valeur très approximative de la vitesse de la réaction (l'ordre de grandeur semble valable jusqu'à des avancements de 90 p. 100, par comparaison avec des mesures obtenues par dosage des groupements terminaux).

b) *Polyamides à substituant aliphatique linéaire saturé.* — La sublimation ne joue, dans ce cas, qu'un rôle parasite, non prépondérant (dans les expériences les plus défavorables, les avancements maxima sont de 130 p. 100).

La correction signalée précédemment est utilisable; elle ne permet pas, cependant, de suivre la polycondensation avec précision pour les températures inférieures à 220° C, la limite dans la perte de poids n'étant atteinte qu'après plusieurs dizaines d'heures.

c) *Acide N-allyl amino-11 undécanoïque.* — L'étude de cet amino-acide a fait l'objet d'une publication antérieure⁽⁴²⁾; comme dans le paragraphe précédent la sublimation semble ne jouer qu'un rôle secondaire, mais les degrés de polycondensation déterminés par cette méthode ne sont pas en accord avec les résultats généraux obtenus pour les aminoacides N-substitués et sont nettement trop élevés; ce désaccord peut être expliqué de la manière suivante.

L'influence de la sublimation est sous-estimée car la limite obtenue dans la perte de poids ne correspond pas à un avancement de 1 pour la

(42) G. CHAMPETIER et M. LAVALOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 261.

réaction de polycondensation ; le dégagement d'eau est bloqué avant la fin de la réaction par suite de la gélification du produit. Cette gélification est aussi une cause d'erreur dans la détermination des groupements terminaux, comme nous le verrons plus loin.

d) *Produits hydrocylés*. — J. Despas ⁽³⁵⁾ a étudié systématiquement par thermogravimétrie, plusieurs polyamides hydroxylés et en particulier le N-éthanol polyundécanamide. Les avancements limites de 150 p. 100 proviennent de la réaction de réticulation par intervention des — OH latéraux.

En conclusion, la méthode thermogravimétrique ne s'applique pas commodément à l'étude de la cinétique de la polycondensation des aminoacides secondaires ; J.-P. Pied a obtenu des résultats semblables pour les ω -aminoacides à très longue chaîne carbonée ⁽⁴³⁾.

2° Résistance électrique en cours de polycondensation. —

1) **Principe.** — Ce procédé donne des renseignements qualitatifs sur la vitesse de polycondensation ; si, à notre connaissance, aucune théorie du phénomène n'a été développée, de nombreux auteurs ont cependant utilisé les mesures de résistance électrique, en particulier pour chercher à mettre en évidence la réticulation des polyamides hydroxylés ⁽¹⁹⁾ ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾.

Le montage expérimental est schématisé figure 7.

2) **Résultats expérimentaux.** — a) **INFLUENCE DU MONOMÈRE.** — La différence de structure entre les aminoacides aliphatiques et les produits aromatiques est mise en évidence par les mesures de résistance électrique au cours de la polycondensation.

La résistance électrique des premiers croît rapidement avec le temps, par suite de la disparition des centres ioniques ; celle du N-phényl, au contraire, décroît légèrement et se stabilise à une valeur sensiblement égale à celle obtenue pour le N-n-hexyl, dont le substituant latéral a la même masse (C_6H_{13} au lieu de C_6H_5 soit 85 et 77).

A 255° C, les courbes obtenues pour les différents monomères sont trop voisines pour être aisément comparables ; la fusibilité du mono-

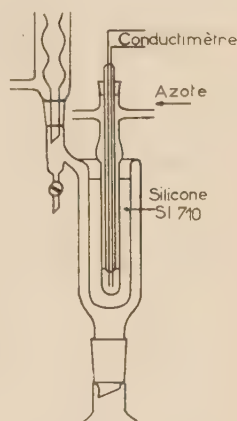


Fig. 7. — Jaquette à polycondensation. Mesures de résistance électrique.

⁽⁴³⁾ G. DUPONT, G. CHAMPETIER, J. COHEN et J.-P. PIED, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, 245, 1542.

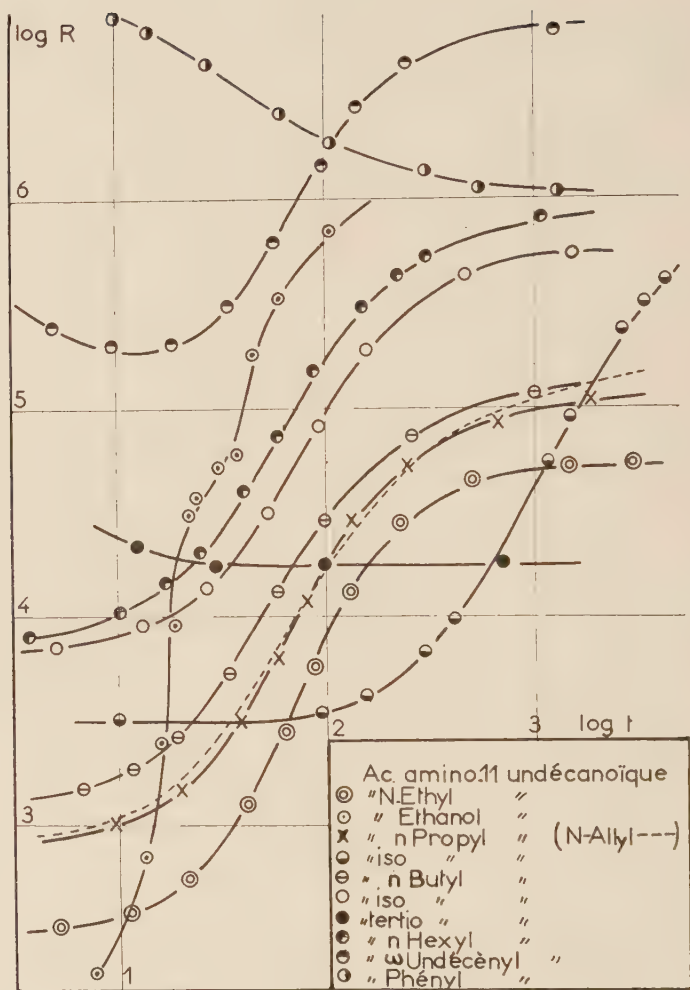


Fig. 8. — Polycondensations à 212° C.
Etude de la résistance électrique ; $\log R$ (Ohms) = $f(\log t \text{ min.})$.

mère et par suite la mise en température jouent ici le rôle fondamental, la polycondensation étant trop rapide, mis à part le cas du N-isopropyl.

A 212° C, figure 8, les courbes $\log R = f(\log t)$ se classent en plusieurs familles :

- 1) N-phényl. $\log R$ décroît comme nous venons de le voir.
- 2) Produits réticulables : N-éthanol.

$\log R$ croît très rapidement et ne se stabilise pas : il se forme des bulles dans la masse en cours de réticulation.

Ce phénomène est peu sensible pour le N-allyl qui suit très approximativement le N-*n*-propyl, sauf pour les longues durées de polycondensation.

3) Composés aliphatiques dont la chaîne latérale est du type $-\text{CH}_2-\text{R}$.

Toutes ces courbes sont analogues et se déduisent l'une de l'autre par une translation d'axe vertical; cependant la partie rectiligne voit sa pente diminuer lorsque l'encombrement du substituant augmente, simultanément les résistances initiale et finale croissent.

4) Chaîne latérale du type $-\text{CHRR}'$. N-isopropyl.

L'allure générale est conservée mais la courbe est fortement décalée vers les grands $\log t$ et, même pour de très longues durées de chauffage, la résistance ne se stabilise pas.

5) Chaîne latérale du type $-\text{CRR}'\text{R}''$. N-tertiobutyl.

La résistance reste constante entre 1 heure et 1 000 heures de polycondensation (?).

b) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Pour l'acide N-éthyl amino-11 undécanoïque les courbes $\log R = f(\log t)$ ont été tracées à 4 températures : 208°, 212°, 255°, 286° C (fig. 9).

a) Aux basses températures la courbe n'atteint pas un palier (réaction non complète).

b) Quand la température croît la pente de la partie rectiligne croît (cette pente semble donc en relation avec la vitesse de réaction).

c) Aux fortes températures la résistance croît brutalement, la courbe devenant monologarithmique.

d) Lorsque les paliers sont atteints, les résistances de ceux-ci sont d'autant moins grandes que la température est élevée.

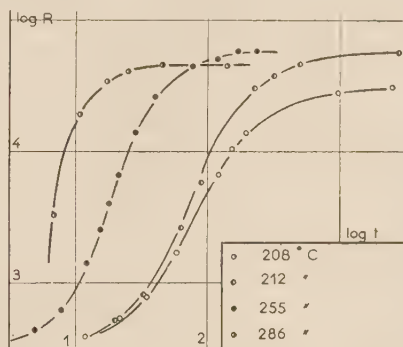


Fig. 9. — Polycondensation de l'acide N-éthyl amino-11 undécanoïque à diverses températures; étude de la résistance électrique : $\log R$ (en ohms) = $f(\log t \text{ min.})$.

c) INFLUENCE DE LA PRESSION. — Dans les opérations effectuées sous pression réduite la courbe $\log R = f(\log t)$ ne présente pas de palier; simultanément il apparaît une réticulation du polymère (odeur aminée, coloration, insolubilité).

3) **Théorie.** — Comme les variations de la résistance ne sont importantes qu'au début de la polycondensation on doit penser qu'elles sont reliées à l'avancement p de la réaction.

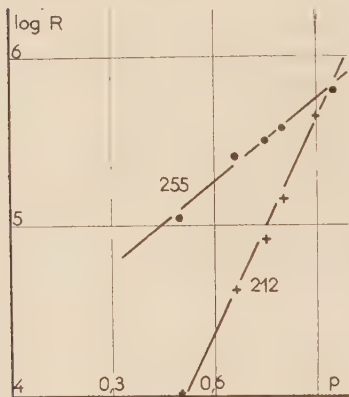


Fig. 10. — Courbes $\log R = f(p)$. p déterminé par dosage conductimétrique des groupements terminaux.

Acide N-isopropylamino-11 undécanoïque.

Les courbes $\log R = f(p)$ permettent de vérifier cette hypothèse. Pour se placer dans les meilleures conditions, il faut choisir une réaction suffisamment lente pour laquelle la mise en température (1 heure) ne joue pas une grande influence. Les polycondensations de l'acide N-isopropyl amino-11 undécanoïque remplissent cette condition.

Comme le montre la figure 10, $\log R$ varie linéairement en fonction de p .

$$\log R = a + bp.$$

Avant toute réaction $p = 0$, $R = R_0$.

Quand la réaction est quasiment complète :

$$p = 1 \quad R = R_{\infty}$$

et :

$$\frac{\log \frac{R}{R_0}}{\log \frac{R_{\infty}}{R_0}} = p$$

4) **Conclusion.** — Sans insister sur cette interprétation, les études précédentes permettent de tirer les conclusions suivantes.

La mesure de la résistance électrique en cours de polycondensation est, comme la thermogravimétrie, une mesure de l'avancement de la réaction. Par conséquent elle n'est applicable que pour les bas poids moléculaires.

Elle apparaît particulièrement intéressante pour les produits sublimables, ayant une faible vitesse de polycondensation.

Comme elle est basée sur le caractère ionique du monomère, seuls les aminoacides « Zwitterion » peuvent être étudiés par cette méthode.

III. — Dosage des groupements terminaux.

1° **Principe.** — La détermination du nombre des extrémités acides ou basiques d'un polyamide est une mesure simple de son degré de polymérisation moyen en nombre : en effet pour v cm³ d'une solution

acide ou basique de titre t , en normalité, un prélèvement de masse m correspond à une masse moléculaire :

$$M_n = \frac{1\,000m}{\nu t}$$

(ceci suppose le polyamide du type $H - NR \cdots \cdots CO_2H$).

Dans le cas des produits N-substitués, la solubilité des polycondensats dans l'alcool permet d'effectuer le dosage des fonctions acides par conductimétrie ou potentiométrie et le dosage des fonctions amines par potentiométrie, le polymère étant dissous dans l'alcool absolu⁽⁴⁴⁾ ; les remarques que nous avons faites au sujet des monomères restent valables dans le cas des polymères, seul le titre de la solution acide ou basique de référence est, dans le dernier cas, beaucoup plus faible. Cette dilution oblige, lorsque l'on effectue le dosage à l'aide d'une base diluée (N/20 à N/50), à prendre des précautions pour éviter la carbonatation à l'air. Pour améliorer le tracé des courbes de dosage nous avons effectué la correction de dilution (conductimétrie).

Nous avons parfois constaté des désaccords entre les résultats des dosages des deux types d'extrémités sans pouvoir trouver les causes de cette anomalie⁽¹⁸⁾.

Comme la méthode conductimétrique est la plus rapide, elle a été utilisée pour étudier la cinétique de la polycondensation.

Les monomères sont purifiés par sublimation et polycondensés dans une jaquette (fig. 8) thermostatée par reflux de benzoate d'éthyle (212°-213° C) ou de glytherm DO (eutectique diphényle-oxyde de diphényle 255° C). Le tube à polycondenser est purgé de l'air atmosphérique par trois mises sous vide et balayage d'azote successifs : le courant d'azote pur est maintenu, au bulle à bulle, pendant toute la durée de la réaction.

Expérimentalement, en répétant les mesures sur un même polymère, on est amené à admettre :

$$10 \text{ p. } 100 < \frac{(DP_n)}{DP_n} < 5 \text{ p. } 100.$$

Le début de la réaction est évidemment l'instant où le tube est plongé dans la jaquette chauffée à la température désirée (mise en température 1 heure après l'introduction).

La réaction est arrêtée en plongeant le tube dans un bain de glace.

Il n'est pas possible d'utiliser la technique des prises d'essai⁽³⁹⁾ pour les deux raisons suivantes :

- 1) Les polymères sont peu visqueux aux températures de polymérisation et restent pâteux à la température ambiante.
- 2) Les particules de produit sublimé, condensées dans la partie supé-

⁽⁴⁴⁾ J. E. WALTZ et C. B. TAYLOR, *Anal. Chem.*, 1947, **7**, 448.

⁽¹⁸⁾ G. CHAMPETIER, B. CHAUVEL et M. LAVALOU, *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 4081.

rieure du tube, sont entraînées lors du prélèvement et perturbent les mesures.

Ceci oblige à répéter les expériences sur un lot de monomère bien homogène.

2° **Résultats expérimentaux.** — a) AMINOACIDES à chaîne latérale aliphatique saturée portant un CH_2 en α de l'azote.

— à $212^\circ\text{--}213^\circ\text{C}$.

Les résultats sont rassemblés sur la figure 11.

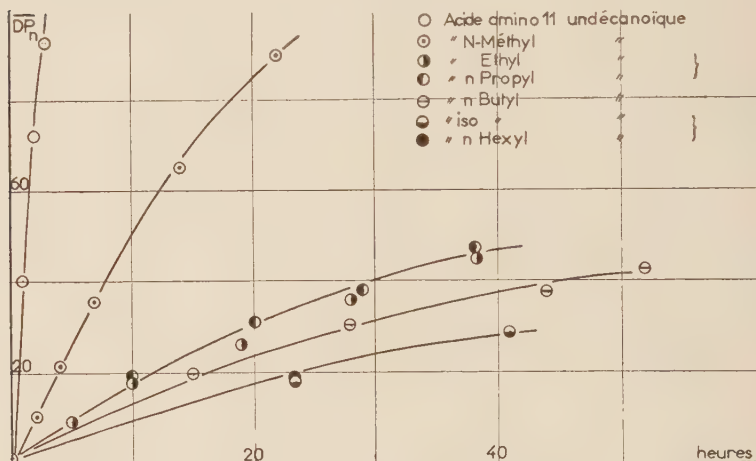


Fig. 11. — Polycondensation à $212^\circ\text{--}213^\circ\text{C}$.
Variation de $\overline{\text{DP}}_n$ en fonction du temps, en heures.

Il y a une grande différence entre l'amino-11 et le N-méthyl puis entre le N-méthyl et ses suivants. Par contre, l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale n'a, ensuite, qu'un effet modéré. Le branchement de cette chaîne, à masse égale, diminue la vitesse de polycondensation.

Mis à part le cas de l'amino-11 et peut-être du N-méthyl, il n'est pas possible, même en tenant compte des erreurs sur $\overline{\text{DP}}_n$, de faire passer une droite par les points expérimentaux.

La vitesse de la polycondensation, tout en diminuant sérieusement pour les derniers termes de la série, permet de préparer de véritables hauts polymères, ayant des degrés de polycondensation de 40 soit des masses macromoléculaires de l'ordre de 10 000.

— à 255°C .

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables, mais la vitesse est très nettement augmentée par rapport à celle des mesures précé-

dentes. En 50 heures, on atteint des degrés de polymérisation de 100 soit des masses moléculaires de 25 000 (tableau IV).

TABLEAU IV. — *Polycondensation à 255° C.*

Temps en heures	$\overline{DP}_n$				
	N-Éthyl	n-Propyl	n-Butyl	isoButyl	n-Hexyl
20	45	40	35		
48	108	115	76	49	57

En augmentant encore la température on continue à accélérer la réaction (N-éthyl 2 heures 285° C : $\overline{DP}_n = 20$) mais il apparaît des réactions parasites conduisant à des polymères réticulés insolubles ; des phénomènes analogues s'observent sur les produits laissés plus de 100 heures à 255° C ; ils n'ont pas été expliqués.

b) AUTRES MONOMÈRES DONNANT DES POLYAMIDES LINÉAIRES. — L'encombrement stérique diminue considérablement la vitesse de polycondensation, jusqu'à la rendre nulle, même à 255° C, pour le N-tertiobutyl.

Le tableau V donne les résultats obtenus pour le N-isopropyl (ionique) et le N-phényl (non ionique).

TABLEAU V

*Polycondensations des acides N-phényl
et N-isopropyl amino-11 undécanoïques.*

Temps	$\overline{DP}_n$				
	isoPropyl		Phényl		
	212° C	255° C	212° C	255° C	308° C
2			1,5		
5			1,6		
20	3,6		2,4	4,6	28
24			2,7		
44	7,5		3,8		
50		23		9,2	
72	9,9	37	4,0		
96			5,5	19	

Le dérivé N-*p*-isopropylphénylé se polycondense à la même vitesse que le N-phénylé (à 212° C, le $\overline{DP}_n$ est de 5,6 après 50 heures).

Il faut noter que les courbes $DP_n = f(t)$ sont ici approximativement linéaires.

c) POLYAMIDES RÉTICULÉS. — La méthode n'est applicable, en principe, que jusqu'au « point de gel » ; pour le N-éthanol, la prise en masse est trop rapide et intervient avant la fin de la mise en température ; tout ce que l'on peut dire c'est que la polyamidification est peu avancée ; d'ailleurs, la plupart du temps, on obtient des mousses, les bulles de de vapeur d'eau étant arrêtées par la gélification brutale du polymère.

La détermination des groupements terminaux a été appliquée au N-allyl (42). Les résultats d'ensemble précédents sont en désaccord avec les valeurs obtenues antérieurement (toujours trop élevées).

La mesure de l'insaturation du N-allyl polyundécanamide par hydrogénation catalytique (45), ou par bromatométrie (21) montre que, dès le début de la réaction, il y a une consommation importante des doubles liaisons (fig. 12).

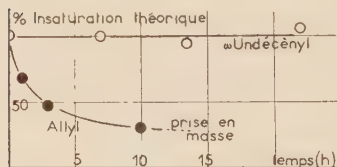


Fig. 12. — Insaturation des polyamides éthyléniques en pourcentage de l'insaturation théorique, en fonction du temps de polycondensation (en heures) à 212° C.

Ceci permet de penser qu'il se forme des « microgels » dans lesquels les groupements terminaux échappent au dosage conductimétrique. On constate que le $\overline{DP}_n$ expérimental décroît lorsque l'on poursuit la mise en solution pendant plusieurs jours. Les résultats obtenus restent cependant très dispersés (tableau ci-après).

Temps de polycondensation (heures)	3	4	5	10
$\overline{DP}_n$ limite du N-Allyl.	9	13	8	14

Pratiquement, la prise en masse s'effectue après 12-15 heures de polycondensation à 212° C.

Il n'en est pas de même pour le N- ω -undécényl (46). L'insaturation conserve sa valeur théorique et la gélification ne se produit qu'après plus de 25 heures à 212° C. Des $\overline{DP}_n$ de l'ordre de 20 sont facilement obtenus alors que l'insaturation est encore 100 p. 100 de la théorie.

(45) P. SIGWALT, *Thèse Paris*, 1958, 61.

3° Interprétation. — Les études théoriques sur la polycondensation sont nombreuses, les vérifications expérimentales beaucoup plus rares. Elles portent presque toutes sur la polyesterification, la polyamidification n'ayant été abordée que par Aelion⁽¹⁹⁾ et Vergoz^{(38) (39)}.

Les études cinétiques sur la polyamidification sont en effet délicates. C'est une réaction en général rapide, ne se produisant qu'à température relativement élevée (supérieure à 180° C) et pour laquelle les solvants utilisables sont peu nombreux, pour ne pas dire inexistantes.

Aelion et Vergoz ont montré que la formation du polyundécanamide était une réaction du second ordre (ordre par rapport au temps), en se basant sur la linéarité de portions des courbes :

$$DP_n = f(t).$$

Par des calculs statistiques complets Vergoz a déterminé l'énergie d'activation et a expliqué les écarts en fin de réaction avec la relation théorique donnant le $\overline{DP}_n$ en faisant intervenir la notion d'équilibre.

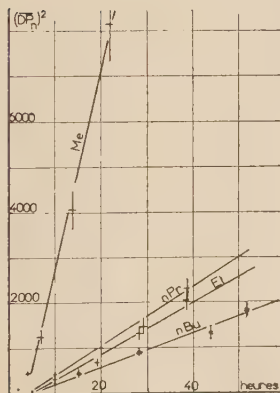


Fig. 13.

Fig. 13. — Courbes $(\overline{DP}_n)^2 = f(t)$;
polycondensations à 212° C.

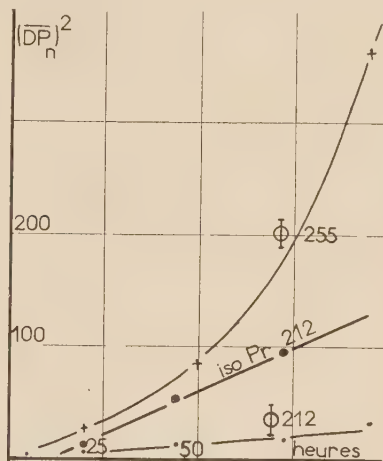


Fig. 14.

Fig. 14. — Courbes $(\overline{DP}_n)^2 = f(t)$.
Cas du N-phényl et N-isopropylpolyundécanamide.

D'après les résultats exposés précédemment, cette polyamidification n'est plus du deuxième ordre pour les dérivés N-substitués de l'acide amino-II undécanoïque. Il n'est plus possible de parler d'équilibre car les écarts apparaissent pour des $\overline{DP}_n$ beaucoup plus faibles, alors que la

viscosité du milieu est considérablement diminuée. On est amené à confronter les données expérimentales avec les valeurs théoriques d'une réaction du troisième ordre, c'est-à-dire à tracer les courbes :

$$(\overline{DP}_n)^2 = f(t).$$

Ces courbes sont représentées sur la figure 13 pour les N-méthyl, éthyl, *n*-propyl, *n*-butyl et sur la figure 14 pour les N-phényl et N-isopropyl.

Les résultats sont probants pour les aminoacides du groupe du N-méthyl ; ils sont douteux dans l'autre cas, les $\overline{DP}_n$ obtenus étant alors trop faibles pour permettre une conclusion certaine. Cependant, il est évidemment toujours possible d'interpréter les écarts par rapport à la courbe théorique pour une réaction du deuxième ordre, en tenant compte d'une impureté et surtout d'une réaction d'équilibre, comme l'a fait Vergoz dans le cas du polyundécanamide ; mais ce qui est valable dans ce cas ne l'est plus ici : les $\overline{DP}_n$ étant beaucoup plus faibles et la mobilité du milieu considérablement augmentée. D'après Flory ⁽⁴⁷⁾, dans le cas des polycondensats préparés à partir de diacides et de diamines aromatiques :



l'ordre serait 2.

Ceci est à rapprocher de nos résultats concernant le N-phényl ; ce qui permettrait de dire que la polyamidification est une réaction du troisième ordre pour les aminoacides ioniques alors qu'elle est du second ordre dans le cas des monomères non ioniques.

Pour pouvoir conclure définitivement deux types d'expériences sont nécessaires :

1) Polycondensations en solution, permettant d'étudier l'ordre par rapport aux concentrations. Nous avons vu les difficultés d'une telle étude.

2) Polycondensations en présence d'un catalyseur ramenant, comme l'a montré Flory ⁽³⁷⁾ pour les polyester, l'ordre à 2. Quelques tentatives ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants : les catalyseurs essayés se décomposant aux températures de 210°-255° C nécessaires à la polyamidification.

En conclusion nous pouvons dire que la polyamidification semble être plus simplement interprétable comme une réaction du troisième ordre, mis à part le cas des monomères non ioniques, et que les résultats d'autres auteurs ⁽⁴⁸⁾ sont en accord avec ce point de vue. Le cas du polyundécanamide est à classer à part ; ni l'hypothèse d'une réaction du deuxième ordre, ni celle d'une réaction du troisième ordre ne permettent une interprétation directe.

⁽⁴⁷⁾ P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953, 83 ; voir aussi Brevet américain 2 244 192, 1941.

⁽⁴⁸⁾ J. KHALADJI, *Thèse Paris*, 1955.

QUATRIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS DES POLYUNDÉCANAMIDES N-SUBSTITUÉS

I. — Aspect physique.

Comme souvent dans les séries homologues, le premier terme présente des singularités. Le N-méthyl polyundécanamide est un solide d'allure paraffinique qui pour les fortes masses moléculaires est relativement dur, cassant et fond à 60°-80° C ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾. Les autres polyundécanamides N-substitués, saturés ou aromatiques sont, dès que le $\overline{DP}_n$ est supérieur à 5, des résines plus ou moins visqueuses dont la viscosité croît avec la masse moléculaire ; purs, ils sont bien transparents, leur indice de réfraction étant de l'ordre de 1,5. Le dérivé phénylé se colore à l'air et à la lumière, en devenant jaunâtre.

Lorsque la polycondensation est poussée en forçant la température, en opérant sous vide, en poursuivant l'opération pendant plus de 100 heures, il se forme des gels insolubles, légèrement élastiques.

Des gels du même type sont obtenus beaucoup plus rapidement avec les produits éthyléniques ou hydroxylés ; le N-éthanol se prend en masse avant une heure à 212° C ; il forme en général une mousse. Le N-allyl se colore fortement en brun dès le commencement de la polycondensation ; la gélification est obtenue après 12-15 heures à 212° C. Le N-undécényl reste parfaitement incolore et ne se réticule qu'après plus de 25 heures à 212° C et donne un bloc mou, transparent, totalement dépourvu de bulles ⁽¹³⁾ ⁽⁴²⁾ ⁽⁴⁶⁾.

Fusion. Solidification. — Le refroidissement énergique des polyamides visqueux ci-dessus permet de les solidifier, entre — 50° et — 60° C. Au réchauffement ils fondent avant — 10° C. Afin de déterminer, d'une manière plus précise, cette température de fusion, nous avons effectué des mesures dilatométriques.

1) Dans une première série d'expériences, le mercure est introduit dans le dilatomètre contenant le polymère solide maintenu à — 60° C environ. Le remplissage terminé, le dilatomètre est porté dans un thermostat, initialement à — 40° C, dont la température est élevée à raison de 1° C par 10 minutes.

On trace les courbes donnant les variations du volume apparent en

⁽⁴⁶⁾ G. CHAMPETIER, B. CHAUVEL et M. LAVALOU, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 428.

fonction de la température (voir fig. 15). L'observation visuelle du phénomène permet de constater que le mercure, initialement solide, pénètre en fondant dans les lacunes produites par la brusque cristallisation du polymère : cette pénétration est plus facile quand le polymère lui-même commence à fondre ; la première partie des courbes n'est pas reproductible, mais par contre ces essais permettent de définir assez bien la limite supérieure de la zone de fusion, limite à partir de laquelle les mesures deviennent parfaitement concordantes.

Tous les polymères préparés « fondent » dans ces conditions entre -30° et -20° C.

²⁰ Le polymère peut être cristallisé à -35° C, par un séjour prolongé

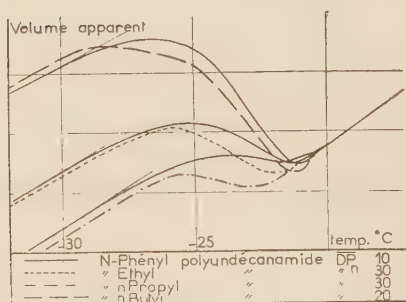


Fig. 15.

Fig. 15. — Dilatométrie (1^{re} méthode).

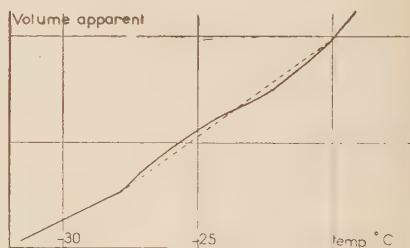


Fig. 16.

Fig. 16. — Dilatométrie (2^e méthode).

dans un appareil réfrigérateur ; le mercure, liquide à cette température, entoure alors parfaitement le solide ; en traçant les mêmes courbes que précédemment, on améliore la reproductibilité en diminuant la sensibilité (fig. 16).

Dans les deux cas, ces mesures permettent de dire que tous les polyamides linéaires N-substitués (mis à part le N-méthyl) « fondent » entre -30° et -20° C.

Il est difficile de préciser la nature exacte de la transformation. La courbe de refroidissement fait penser à un point de transition vitreuse, mais les valeurs obtenues correspondent bien avec les points de fusion des copolymères acide amino-11 undécanoïque/aminoacide substitué (²⁰). Le point de fusion du polyundécanamide totalement substitué, extrapolé à partir des données sur les polymères partiellement substitués, se situerait à -25° C.

Solubilité. — La substitution à l'azote augmente la solubilité des polyamides ; l'alcool devient un bon solvant pour tous les polyundécan-

amides N-substitués ; la solubilité devient considérable dans le cas du poly-N-phényl undécanamide ; en effet, ce polyamide est soluble dans cinq fois son poids de benzène, de tétrahydrofuranne, de chloroforme, d'éthanol, de dioxane, d'acétate d'éthyle et d'acétone ; il donne des coacervats avec l'éther éthylique et le méthanol ; il est précipité de ses solutions par l'eau ou l'éther de pétrole, mais il s'agit toujours de produits de faibles masses moléculaires ($\overline{DP}_n$: 10 ; M_n : 2 500).

II. — Viscosité en solution.

La viscosité des solutions de hauts polymères est liée à leur masse moléculaire, plus ou moins directement. La grandeur fondamentale est la viscosité intrinsèque $[\eta]$, limite de la viscosité réduite lorsque la concentration tend vers zéro.

Parmi les nombreuses formules proposées pour exprimer les variations de η_{red} en fonction de la concentration, nous avons choisi la forme de Martin ⁽⁵⁰⁾ :

$$\log \eta_{\text{red}} = \log [\eta] + k[\eta]c.$$

Nous la justifierons par la suite.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre à écoulement, type Baumé, placé dans un bain thermostaté à 25° C à $\pm 0,02^\circ$ C. Le coefficient du viscosimètre est choisi de manière à avoir un temps d'écoulement d'environ 100 secondes pour le solvant pur ; ce temps varie de 150 à 250 secondes pour les solutions dont les concentrations sont comprises entre 0,5 et 5 g pour 100 cm³. Les dilutions sont effectuées volumétriquement.

1° **Influence du solvant.** — Elle n'a pas été étudiée systématiquement. Habituellement la viscosité des polyamides est mesurée sur des solutions dans le *m*-crésol. L'augmentation de la solubilité par substitution à l'azote permet l'utilisation de solvants plus commodes ; le N-éthyl polyundécanamide présente, dans l'acide formique pur, un comportement de polyélectrolyte, semblable à celui des polyamides classiques non substitués ⁽⁴⁹⁾ ; c'est pourquoi l'acide formique est généralement utilisé dilué par 10 p. 100 d'eau. Il n'est pas, dans ces conditions, solvant du N-phényl polyundécanamide.

Parmi les solvants les plus courants, l'alcool absolu a été choisi. C'est un bon solvant de tous les polyundécanamides N-substitués.

⁽⁵⁰⁾ Voir par exemple : E. OTT et H. M. SPURLIN, *Cellulose*, 1955, 3, 1-11. Interscience, New York.

⁽⁴⁹⁾ J. R. SCHAEFGEN et C. F. TRIVISONNO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 4580.

2° Influence de la concentration. — Partant d'une solution de concentration c , on trace (par 4 ou 5 dilutions) aisément la droite :

$$\log_{10} \frac{\eta_{sp}}{c} = \log \frac{t - t_0}{t_0 c} = a + bc.$$

L'extrapolation à $c = 0$ donne :

$$a = \log_{10} [\eta].$$

D'après la formule de Martin :

$$b = k[\eta]$$

Pour vérifier cette formule il suffit de calculer :

$$\log \frac{t_1 - t_0}{t_0 c_1} - \log [\eta] = k.$$

La figure 17 représente une série de courbes, obtenues pour divers polyundécanamides ayant des $\overline{DP}_n$ variables (15 à 110), dans lesquels le substituant est du type :



La constante k définie précédemment est sensiblement la même pour tous ces polymères (tableau VI), voir page suivante.

Par contre, pour les autres types de substituants les écarts sont nettement plus importants ; en particulier, le N-isopropyl et le N-phényl, pour de faibles masses moléculaires il est vrai, ne se classent pas dans la famille ci-dessus, bien que les viscosités intrinsèques soient du même ordre de grandeur.

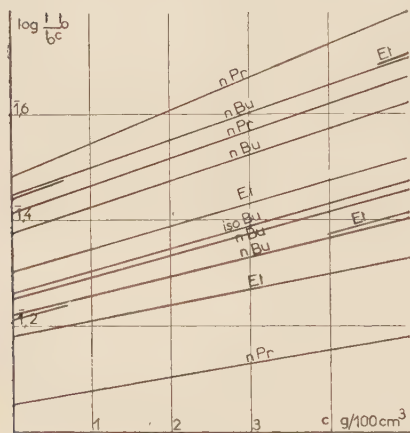


Fig. 17. — Variations de la viscosité réduite en fonction de la concentration, pour différents polyundécanamides N-substitués.

3° Influence de la masse moléculaire. — La relation entre la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque des hauts polymères s'exprime généralement sous la forme :

$$[\eta] = kM^\alpha.$$

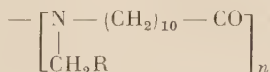
TABLEAU VI. — Calcul de k pour $c = 5 \text{ g/100 cm}^3$.

Motif	$\overline{DP}_n$	$\log [\eta]$	$[\eta]$	k	k moyen
<i>n</i> -Pr	108	1,480	0,302	0,210	0,218
Et	95	440	276	197	
<i>n</i> -Bu.	90	443	277	190	
<i>n</i> -Pr	85	408	256	204	
<i>n</i> -Bu.	76	373	236	208	
Et	60	301	200	212	
isoBu.	49	258	181	236	
<i>n</i> -Bu.	43	249	178	234	
Et	30	212	163	240	
<i>n</i> -Bu.	35	221	166	216	
Et	18	180	151	187	0,218
<i>n</i> -Pr	15	052	113	285	

Cette formule s'applique aux masses moléculaires supérieures à 5 000 ; dans le cas de chaînes plus courtes, Sadron et Rempp ⁽⁵²⁾ ont montré qu'il fallait utiliser d'autres formes :

$$[\eta] = A + BM\alpha.$$

Sur un graphique $[\eta]/\overline{DP}_n$, on constate que tous les points représentatifs des polyundécanamides du type :



se placent sur une même courbe, sensiblement rectiligne (fig. 18).

— Le N-méthyl est nettement à part.

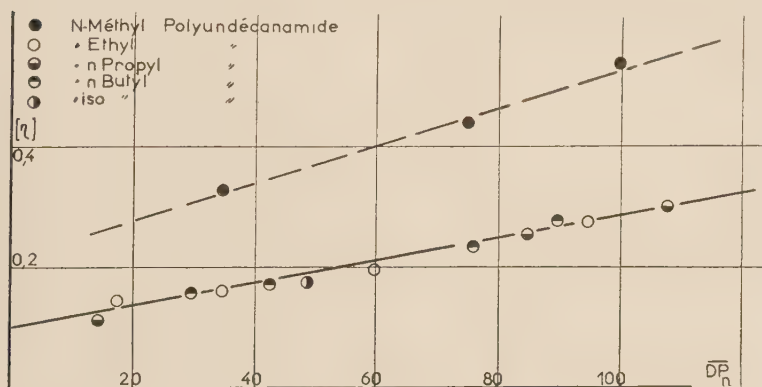


Fig. 18. — Variations de la viscosité intrinsèque en fonction du $\overline{DP}_n$.
N-alcoyl polyundécanamide en solution dans l'alcool absolu.

⁽⁵²⁾ C. SADRON et P. REMPP, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, septembre 1957.

— Les autres produits substitués ont des points représentatifs situés dans la même région, mais il est difficile de conclure par suite de leurs faibles masses moléculaires.

L'équation $\eta = 0,10 + 1,9 \cdot 10^{-3} \overline{DP}_n$ représente valablement la variation de la viscosité intrinsèque des solutions alcooliques de polyundécanamides N-substitués (mis à part le N-méthyl, pour des $\overline{DP}_n$ compris entre 10 et 100 (soit des masses moléculaires variant de 2 500 à 25 000)).

4° **Autres phénomènes.** — La réticulation des polyamides hydroxylés peut être mise en évidence en étudiant la variation de la viscosité intrinsèque des solutions en fonction du temps de polycondensation⁽⁵³⁾.

Dans le cas du N-allyl polyundécanamide il n'est pas possible de déceler un point anguleux dans la courbe $[\eta] = f(t)$, les mesures étant peu reproductibles. Mais, après 4 heures de réaction à 212° C, le comportement du N-allyl est très différent de celui du N-n-propyl.

Les méthodes physiques habituelles ne donnant que peu de renseignements concernant ce polyamide éthylénique, nous avons cherché à obtenir des résultats plus précis par spectrographie d'absorption dans l'infra-rouge.

III. — Spectres d'absorption dans l'infra-rouge.

1° **Influence du $\overline{DP}_n$.** — L'évolution du spectre du N-n-propyl polyundécanamide en fonction de l'avancement de la polycondensation confirme les résultats obtenus sur les monomères (fig. 19).

Les bandes d'absorptions des groupements polaires disparaissent pour des $\overline{DP}_n$ supérieurs à 10. Les modifications les plus caractéristiques sont les suivantes :

— dans la région 2 400-2 800 cm^{-1} , l'absorption due au NH_2^+ n'est plus décelable pour $\overline{DP}_n > 5$;

— à 1 620 cm^{-1} la bande correspondant à la vibration de déformation de NH_2^+ se double d'abord de celle de la vibration de valence $\text{C} = \text{O}$ dans le groupement amide, puis disparaît complètement ;

— à 1 550 cm^{-1} la vibration asymétrique du CO_2^- n'apparaît plus au-delà de $\overline{DP}_n = 15$;

— à 1 400 cm^{-1} la vibration symétrique du même ion est très atténuée dès $\overline{DP}_n = 4$ et fait place à une bande intense existant sous forme d'épaulement dans le monomère, à 1 380 cm^{-1} ; parallèlement la bande à 1 425 cm^{-1} (vibration de déformation du CH_2 en α du $\text{C} = \text{O}$) devient plus nette ;

⁽⁵³⁾ K. G. ASHAR et G. CHAMPETIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1555.

— à 1 300 et 1 100 cm^{-1} , les doublets du spectre du monomère (vibrations de déformation de NH_2^+) sont remplacés par des bandes uniques, moins bien définies ;

— de 1 000 à 600 cm^{-1} , les bandes s'affaiblissent progressivement et il ne subsiste finalement qu'une absorption large à 850 cm^{-1} et deux bandes fortes à 725-750 cm^{-1} (chaînes polyméthyléniques).

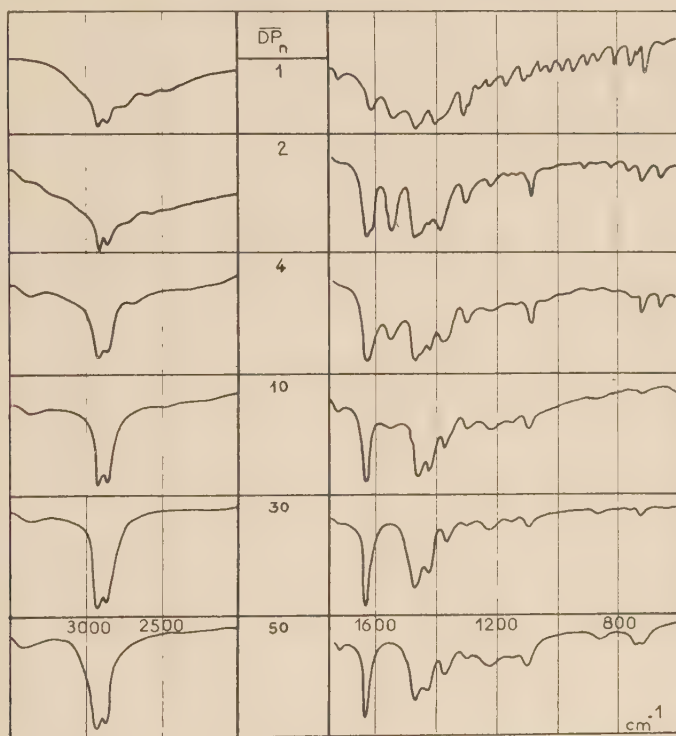


Fig. 19. — Spectres d'absorption infrarouges de *N-n*-propyl polyundécanamides de différentes masses moléculaires.

2° Influence du substituant (fig. 20). - a) CHAÎNES ALIPHATIQUES SATURÉES. — Tous ces spectres, excepté celui du dérivé *N*-méthylé, sont pratiquement identiques et permettent de caractériser successivement :

— Les vibrations du squelette hydrocarboné :

2 920, 2 860 cm^{-1} : vibrations de valence asymétrique et symétrique du CH_2 .

1 460-1 470 et 1 425 cm^{-1} : vibrations de déformation du CH_2 et du CH_2 en α des $\text{C}=\text{O}$.

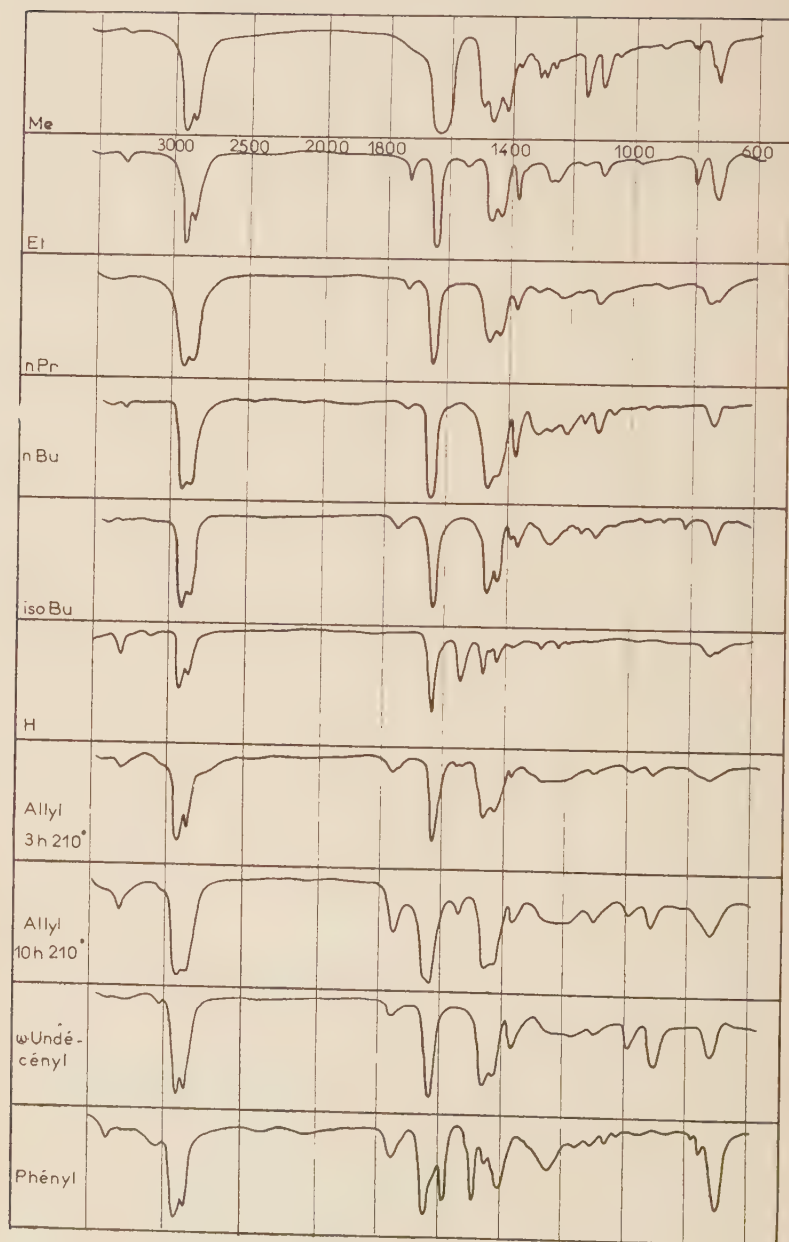


Fig. 20. — Spectres d'absorption infrarouges
des polyundécanamides N-substitués.

Plusieurs bandes entre 700 et 1 400 cm^{-1} (en particulier à 725 et 1 370 cm^{-1}) : vibrations de déformation de la chaîne polyméthylénique et vibration de valence C — N.

— La vibration de valence C = O du groupement amide à 1 635-1 640 cm^{-1} .

Remarque : il existe parfois de faibles absorptions à 1 725 et 3 300 cm^{-1} .

b) PRODUITS NON SATURÉS. — Les deux absorptions les plus caractéristiques sont situées à 990 et 905-915 cm^{-1} et correspondent aux vibrations de déformation de CH et CH_2 dans le groupement vinyle.

Le N-allyl polyundécanamide se différencie nettement des dérivés saturés ; les bandes situées à 3 300 et 1 725 cm^{-1} , faibles ou inexistantes dans tous les autres spectres, deviennent moyennes à fortes pour des temps de polycondensation de 10 heures à 210° C. Simultanément, à 1 540 cm^{-1} , il apparaît à la place de la bande due au CO_2^- (pratiquement invisible après 3 heures de polycondensation) une nouvelle absorption, moyenne à forte.

Pour interpréter ces bandes il faut admettre que le polymère contient :

1° des fonctions esters (1 725 cm^{-1}) ;

2° des groupements amides secondaires — CO — NH — (3 300, 1 630, 1 540 cm^{-1}) qui se comparent aisément avec ceux du polyundécanamide non substitué.

Parmi les vibrations possibles de la double liaison C = C, seules apparaissent les bandes caractéristiques des groupements vinyliques, ce qui ne permet pas de connaître le mécanisme du pontage.

c) N-PHÉNYL POLYUNDÉCANAMIDE. — Les fréquences des différentes vibrations du noyau aromatique sont aisément identifiées. Quel que soit le temps de polycondensation, il n'apparaît pas d'absorptions pouvant être interprétées comme provenant des groupements ioniques CO_2^- ou NH_2^+ . Ces spectres sont évidemment ceux de produits peu polycondensés (DP_n 5 à 10).

3° Interprétation. — Les propriétés particulières du polyundécanamide sont dues à l'existence de liaisons hydrogène entre chaînes macromoléculaires ; cette liaison se traduit nécessairement par un déplacement des répartitions électroniques.

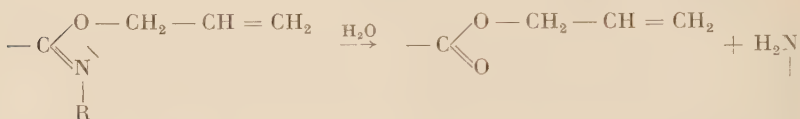
L'effet inductif du groupement méthyle favorise ce déplacement et se traduit par l'apparition de charges δ^+ sur le carbone du méthyle et δ^- qui se transmet jusqu'à l'oxygène amidique ; le faible encombrement du méthyle permet le développement d'interactions électrostatiques, nettement plus faibles cependant que les liaisons hydrogène du produit non substitué (ce qui est mis en évidence dans les points de fusion : 80° C au lieu de 186° C).

Lorsque l'encombrement du reste porté par l'azote croît, ces inter-

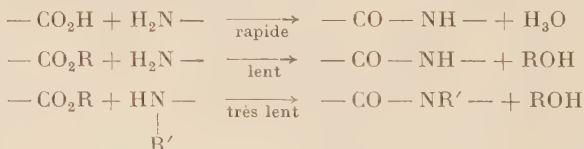
actions ne peuvent plus se développer bien que l'effet inductif soit accentué (il n'y a pas de transmission de charge le long d'une chaîne saturée); tous ces polyundécanamides ne présentent plus que des interactions du type Van der Waals (point de fusion -25°C).

Dans le N-allyl, par contre, la double liaison en position allylique permet le transfert d'électron, transfert qui peut aller jusqu'à la transformation de la structure en une forme iminoester, la répartition électronique réelle étant intermédiaire entre les deux formules limites. Cette transformation peut se faire intra ou intermoléculairement.

La forme iminoester est particulièrement sensible à l'hydrolyse :



Des deux nouvelles fonctions ainsi obtenues, l'une est très réactive (amine primaire) et réagit immédiatement par condensation en formant des groupements amides secondaires : l'autre (fonction ester), nettement moins réactive dans ces conditions ⁽⁵⁴⁾, ne disparaît que lentement, ce qui explique l'existence des absorptions correspondantes dans le spectre infra-rouge :



La diminution de l'insaturation ne peut donc pas être attribuée à l'élimination d'alcool allylique et il faut admettre que, parallèlement, il se développe une réaction de polymérisation consommant les doubles liaisons et amenant la réticulation.

La réticulation thermique très lente du N-undécényl polyundécanamide est en accord avec d'autres observations sur cette série ⁽⁵⁵⁾.

Enfin, en présence d'air, des réticulations par autoxypolymérisation sont possibles ; elles sont catalysées par les sels de cobalt et leur mécanisme est à rattacher à celui du pontage des allyl amidons ⁽⁵⁶⁾.

Toutes les tentatives de copolymérisation de ces polyamides éthyléniques avec des dérivés vinyliques ont actuellement échoué ; dans le cas du styrène la compatibilité est nulle ; elle serait meilleure avec l'acrylonitrile ⁽⁵⁷⁾.

⁽⁵⁴⁾ S. B. SPECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2876.

⁽⁵⁵⁾ J. ROSS, A. I. GEBHART et J. F. GERECHT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1275.

⁽⁵⁶⁾ J. CHAPADAUX, G. CHAMPETIER et E. SAVOSTIANOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 185.

⁽⁵⁷⁾ R. MIHAIL, S. BITTIMAN et A. RIZEA, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, septembre 1957.

En conclusion, les homopolymères des acides amino-11 undécanoïques N-substitués ne présentent qu'un intérêt limité ; les fonctions latérales réactives ne peuvent avoir d'applications que dans le cas des copolycondensats.

Dans le dernier chapitre nous étudierons les propriétés les plus importantes des copolymères préparés à partir de l'acide aminé primaire et de ses homologues secondaires.

CINQUIÈME PARTIE

COPOLYCONDENSATION

I. — Théorie de la copolycondensation.

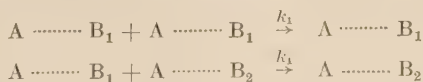
Les méthodes utilisées dans l'étude de la cinétique de la polycondensation sont applicables à la copolycondensation ; actuellement les théories de la copolyamidification ont toujours supposé que les constantes de vitesse étaient identiques pour les différents monomères de départ. Tant que les extrémités terminales réactives sont de même nature, cette hypothèse est valable, la constante de vitesse étant indépendante de la longueur de la chaîne carbonée (³⁷) (copolyamides préparés à partir d'un mélange d'acides aminés primaires ne différant que par le nombre d'atomes de carbone séparant les groupements acides et amines).

Il n'en est plus de même lorsque ces groupements ont des réactivités différentes, si l'un est une fonction amine primaire par exemple, l'autre étant secondaire.

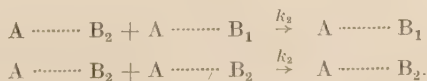
Soit ARB_1 et ARB_2 les deux aminoacides de départ : par condensation il se forme des molécules d'un des deux types suivants :



Les groupements B_1 peuvent disparaître par l'une des réactions :



et de même pour B_2 :



Soit N_1 et N_2 le nombre des groupements B_1 et B_2 à l'instant t . En supposant les réactions bimoléculaires simples :

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1^2 + k_1 N_1 N_2 \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2^2 + k_2 N_1 N_2 \end{cases}$$

soit :

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 (N_1 + N_2) \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2 (N_1 + N_2) \end{cases}$$

Par division membre à membre on obtient :

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{k_1 N_1}{k_2 N_2}$$

qui conduit à l'intégrale :

$$\left(\frac{N_1}{N_{1,0}} \right)^{1/k_1} = \left(\frac{N_2}{N_{2,0}} \right)^{1/k_2}$$

en appelant $N_{1,0}$ et $N_{2,0}$ le nombre de groupements B_1 et B_2 avant réaction.

D'où les deux équations :

$$\begin{cases} -\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 \left[N_1 + N_{2,0} \left(\frac{N_1}{N_{1,0}} \right)^{k_2/k_1} \right] \\ -\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_2 \left[N_2 + N_{1,0} \left(\frac{N_2}{N_{2,0}} \right)^{k_1/k_2} \right] \end{cases}$$

Ces deux équations différentielles sont simples, en principe, puisque les variables se séparent :

$$k_1 dt = \frac{-dN_1}{N_1 \left[N_1 + N_{2,0} \left(\frac{N_1}{N_{1,0}} \right)^{k_2/k_1} \right]}$$

de la forme :

$$k dt = \frac{dx}{x^2(1 + \alpha x m)}$$

avec :

$$k = -k_1; \quad x = N_1; \quad m = \frac{k_2}{k_1}; \quad \alpha = N_{2,0} \cdot N_{1,0}^{k_1/k_2}.$$

Cependant, les solutions de ce système ne sont facilement calculables que dans certains cas particuliers.

1° $k_1 = k_2$: copolyamidification classique. — En posant $S = N_1 + N_2$:

$$-\frac{dS}{dt} = kS^2 \quad \text{soit} \quad -\frac{dS}{S^2} = kdt$$

et :

$$1/S - 1/S_0 = kt$$

comme :

$$\overline{DP}_n = \frac{N_{1,0} + N_{2,0}}{N_1 + N_2} = \frac{S_0}{S}$$

$$DP_n = 1 + (N_{1,0} + N_{2,0})kt.$$

Formule classique pour une réaction du second ordre ; l'étude complète de ce cas a été effectuée par Inoue ⁽⁵⁸⁾ et Case ⁽⁵⁹⁾.

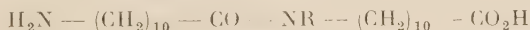
2° $k_1 \gg k_2$. — Tout se passe comme si l'une des réactions n'avait pas lieu, le composé 2 joue alors le rôle de limiteur de chaîne ⁽³⁸⁾.

N_2 reste constant et égal à $N_{2,0}$:

$$-\frac{dN_1}{dt} = K_1(N_1 + N_{2,0})N_1$$

$$\left(\text{Loge} \frac{N_1 + N_{2,0}}{N_1} \right)_0^t = N_{2,0}k_1t.$$

En résumé, la théorie générale de la copolycondensation, même en se limitant au cas d'une réaction du second ordre, ne peut donner de résultats utilisables lorsque les deux constantes de vitesse ne sont pas extrêmement différentes. Qualitativement, on doit penser qu'en début de réaction l'extrémité la plus réactive aura tendance à créer des blocs comprenant uniquement des motifs de cette espèce, la différence de réactivité étant ensuite compensée par un effet de concentration. Ces blocs apportent au copolymère des propriétés particulières, dans la mesure où il n'y a pas de réarrangements ; ceux-ci sont certainement rendus plus difficiles par l'encombrement du substituant à l'azote, et les propriétés mécaniques, que nous étudierons plus loin, peuvent être attribuées à l'existence de tels blocs. La vérification de cette hypothèse pourrait être faite en modifiant la répartition des groupements constitutifs du copolymère. Les essais que nous avons tentés dans cette voie n'ont pas réussi pour le moment (préparation des dimères :



par une méthode mise au point au laboratoire par M. Guinot ⁽⁵¹⁾).

⁽⁵⁸⁾ R. INOUE, *Rep. Osaka Indust. Research Inst.*, 1953, **301**, 1.

⁽⁵⁹⁾ L. C. CASE, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, septembre 1957 ; *J. Polymer Sci.*, 1957, **26**, 333.

⁽⁵¹⁾ M. GUINOT, *Ann. Chim.*, 1960, 1105.

TABLEAU VII. — *Température de fusion (°C) des copolyundécanamides (disparition de la biréfringence au microscope polarisant).*

Taux de substitution en p. 100 . . .	0	25	50	75	100
Substituant					
Méthyl.	186-87	161-4	137-8	79-82	79-82
Éthyl	»	161-2	129-30	74-75	-20, -30
n-Propyl	»		134-36		»
isoPropyl	»		129-33		»
Allyl (8 h, 210° C)	»		139-40		
n-Butyl	»		134-35		-20, -30
isoButyl	»		131-32		»
tertioButyl	»		180-81		
n-Hexyl	»		140-42		
Undécényl (25 h, 210° C)	»		145-46		
Undécényl (50 h, 255° C)	»		jamais totalement isotrope		
Phényl.	»	165	120-25	61	-20, -30

3° Propriétés mécaniques — Les fibres de polyamides représentent les fabrications de textiles synthétiques les plus importantes, aussi leurs propriétés mécaniques ont-elles très souvent été étudiées sur des fils.

Pour obtenir des produits aisément filables il faut que les polymères de départ aient des masses moléculaires supérieures à 5 000 ; ceci limite les possibilités dans le cas des polyamides substitués, tous les monomères peu réactifs conduisant à des bas poids moléculaires.

Après 50 heures de polycondensation à 255° C, les copolyamides sont filés à la fusion (150°-160° C) dans une filière précédemment décrite (48). Les fils obtenus ont un aspect soyeux, brillant ; ils sont étirables à froid (300 à 500 p. 100). Chaque opération est effectuée sur une faible quantité de polymère (2 à 5 g) et le diamètre du fil est assez irrégulier ; après étirage il varie entre 5/100 et 20/100 de millimètre.

Les essais de traction ont été effectués sur une micromachine de Chevenard. Malgré certains inconvénients de cet appareil (opérations à force et allongements simultanément variables et à une vitesse d'éti-rage mal définie les renseignements obtenus sont intéressants car ils peuvent être comparés à de nombreux résultats d'autres auteurs (19) (35) (48) (61) (62).

La méthode utilisée a déjà été décrite en détail (48) (63) ; rappelons que trois types d'essais sont réalisables :

(61) G. CHAMPETIER et J. KHALADJI, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1393.

(62) G. BEAUVALET et G. CHAMPETIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **229**, 200 ; G. BEAUVALET, *Ann. Chim.*, 1950, 313.

(63) P. CHEVENARD et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 464.

- 1) Tracé de la courbe force-allongement jusqu'à la rupture.
- 2) Diagramme des grands cycles, permettant de mettre en évidence le caractère élastique.
- 3) Diagramme des petits cycles fixés et variation du module d'Young avec la charge.

a) **RÉSISTANCES ET ALLONGEMENTS A LA RUPTURE.** — Les caractéristiques des fils étirés sont données dans le tableau VIII. Les allongements sont exprimés en pour-cent de la longueur initiale et les forces sont rapportées au diamètre initial du fil. Celui-ci est mesuré à l'aide d'un oculaire micrométrique ; la précision de cette mesure est assez illusoire par suite de l'hétérogénéité des fils ; il est raisonnable de considérer que les mesures sont effectuées à 10 p. 100 près. C'est d'ailleurs ce que l'on constate en multipliant les expériences ; les résultats du tableau VIII sont des moyennes portant sur une dizaine de mesures.

Remarque : la limite d'élasticité apparente (« yield point ») est de plus en plus difficile à définir lorsque l'encombrement de la chaîne latérale croît.

TABLEAU VIII

*Caractéristiques des polyundécanamides N-substitués
dans les essais de traction :
limite d'élasticité apparente, charge et allongement à la rupture.*

Substituant	$\Delta l/l$ p. 100		f kg/mm ²	
	« Yeld Point »	Rupture	« Yeld Point »	Rupture
Méthyl	13	40	11	15
Éthyl	30	80	15	20
n-Propyl.	70	130	15	20
isoPropyl		100		7
n-Butyl.	100	150	10	12
isoButyl.	150 (?)	330	8 (?)	12

D'après ces résultats les caractéristiques mécaniques sont analogues à celles des copolymères du type « nylon » correspondants (Wittbecker (12) (64)). En effet, dans les mêmes conditions expérimentales, le polyundécanamide a une charge à la rupture comprise entre 50 et 70 kg/mm², pour un allongement de 10 à 12 p. 100. La résistance du dérivé isobutylé est donc environ 5 fois plus faible (pour le nylon 6/6, 4 à 5 g par denier pour le produit normal et 0,5 à 1,5 pour le dérivé isobutylé à 50 p. 100).

Si les allongements à la rupture croissent régulièrement avec l'encombrement de la chaîne latérale, les charges à la rupture semblent passer par un maximum (le dérivé isopropylé doit être classé à part, le $\overline{DP}_n$ étant très faible). Ce phénomène peut être dû aux variations de réacti-

tivité, le monomère N-méthylé conduisant à un produit plus statistique que le N-éthylé ou le N-n-propylé ; la présence de blocs amines secondaires confère à ces derniers une meilleure résistance à la traction. Ensuite, la diminution importante de la réactivité se traduit par une décroissance nette de la masse moléculaire, ce qui entraîne un abaissement des propriétés mécaniques.

b) **DIAGRAMMES DES GRANDS CYCLES ; PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES.** — Les nylons isobutylés à 50 p. 100 possèdent une haute élasticité analogue à celle du caoutchouc ⁽¹²⁾ ⁽⁶⁴⁾. L'allongement à la rupture du N-isobutyl polyundécanamide (à 50 p. 100 de substitution) semble confirmer l'analogie des deux séries. Mais les diagrammes de grands cycles mon-

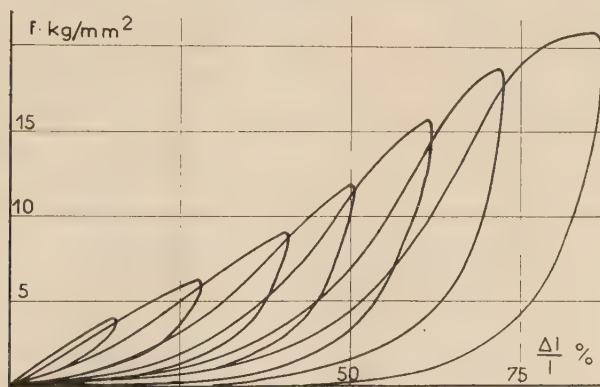


Fig. 21. — Diagramme de « grands cycles » N-n-propyl polyundécanamide (50 p. 100 de substitution).

trent que, dans le cas du polyundécanamide, la déformation permanente est très importante.

La forme de la courbe de traction se modifie avec le nombre d'étirages subis par la fibre ; la figure 21, qui représente un diagramme classique pour le dérivé n-propylé, met ce phénomène en évidence. Il est encore plus net sur la figure 22, relative au produit isobutylé, pour lequel on a tenu compte des déformations permanentes provenant de chacun des étirages successifs. On constate alors que la dernière traction, allant jusqu'à la rupture, ne donne plus qu'une déformation maximum de 60 p. 100, très éloignée des 300 p. 100 des homologues « nylon ».

De plus, dans le premier cycle, la récupération élastique n'est que de 75 à 80 p. 100 (95 à 99 p. 100 pour le nylon correspondant).

Il ne s'agit pas d'une élasticité retardée, à une échelle de temps rai-

⁽⁶⁴⁾ O. A. BREDESON (du Pont de Nemours), Brevet américain 2 670 267 du 23 février 1954.

sonnable tout au moins. En effet, après un premier étirage à 250 p. 100, le fil se rétracte pendant une dizaine d'heures mais, après 20 heures de repos, aucune variation n'est plus détectable.

Cette modification de la courbe de traction est-elle due à un change-

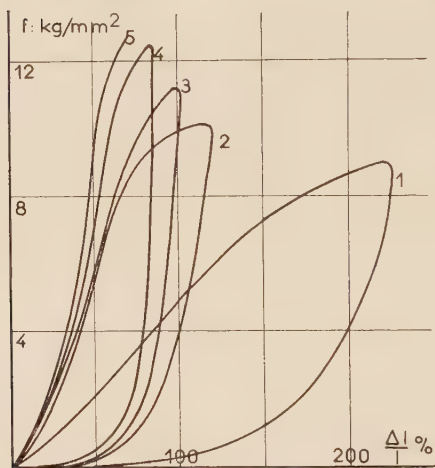


Fig. 22. — Courbes force-allongement d'un N-isobutyl polyundécanamide (50 p. 100 de substitution) en fonction du nombre d'étirages.

ment de structure ou simplement à un fluage des macromolécules de polyamides dans la direction d'étirage ? P. Chevenard et G. Champetier puis G. Beauvalet ont montré que lorsqu'il y a modification de configuration (kératine, nylon hydroxylé), la courbe représentant les variations du module d'Young, en fonction de la charge évolue avec le nombre d'étirages ; en particulier, pour le premier étirage, cette courbe passe par un minimum alors qu'elle devient parfaitement linéaire et reproductible pour les étirages suivants. Cette évolution montre qu'au méca-

nisme purement élastique provenant de l'ouverture des angles valentiels de la chaîne carbonée, se superpose un autre phénomène (rupture de liaisons secondaires) pendant la première traction.

Ce phénomène peut être étudié grâce aux diagrammes des petits cycles fixés.

c) DIAGRAMME DES PETITS CYCLES FIXÉS. VARIATION DU MODULE D'YOUNG EN FONCTION DE LA CHARGE. — Les résultats suivants montrent qu'il n'y a pas de variation de la courbe (module d'Young/charge) avec le nombre d'étirages ; dès la première traction la courbe est linéaire et se reproduit, aux erreurs d'expériences près, pour les tractions suivantes.

Dans le cas du polyundécanamide isobutylé les déformations plastiques sont très importantes et il est difficile de fixer les petits cycles : les erreurs expérimentales importantes se traduisent par une dispersion des points représentatifs qui restent cependant approximativement répartis autour d'une même droite (fig. 23 et 24).

Dans les étirages effectués sur un même fil la reproductibilité est bonne ; par contre, il est hasardeux de comparer les modules d'Young

de deux éprouvettes différentes, l'erreur sur le diamètre du fil, d'une part, et l'hétérogénéité de l'éprouvette d'autre part, amenant des écarts considérables sur les valeurs finalement calculées.

L'étude des propriétés mécaniques montre donc que les polyundécanamides N-substitués, contrairement à leurs analogues du type nylon, ne présentent pas de *caractère hautement élastique*.

Pour tenter d'expliquer cette différence inattendue, nous comparerons, dans un dernier paragraphe, les clichés de diffraction de rayons X des deux familles de copolyamides.

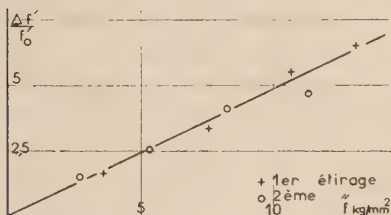


Fig. 23.

Fig. 23. — Diagramme des petits cycles N-méthyl polyundécanamide (50 p. 100 de substitution).

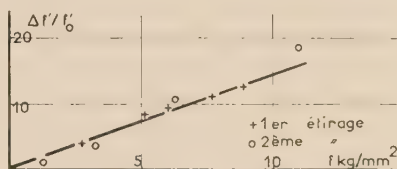


Fig. 24.

Fig. 24. — Diagramme des petits cycles N-isobutyl polyundécanamide (50 p. 100 de substitution).

4° Structure cristalline des copolyundécanamides N-substitués. — Les polyamides sont susceptibles de cristalliser par un lent refroidissement du produit fondu ou par un recuit du polymère trempé. Dans le cas du « rilsan » il est difficile d'obtenir une forte cristallinité et les clichés de rayons X montrent que ce polyamide contient toujours un certain pourcentage de matière amorphe. Sur un filament non étiré, le cliché est du type diagramme de poudre ; après étirage on obtient un diagramme de fibre (fig. 25 a) dans lequel il subsiste toujours un halo amorphe d'intensité plus ou moins importante. En appliquant les hypothèses généralement admises pour les polyamides, R. Aelion ⁽¹⁹⁾ a déterminé les paramètres de la maille cristalline du rilsan.

Nous avons comparé les diagrammes des copolyundécanamides N-substitués à celui du produit non substitué ; la radiation utilisée est $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,537 \text{ \AA}$). Les caractéristiques des chambres sont données sur les clichés. Les échantillons sont des faisceaux de filaments de 5 à 10/100 de millimètre de diamètre. Les traitements améliorant la cristallinité ⁽⁶⁵⁾ ne sont pas applicables, par suite des bas points de fusion des polyundécanamides étudiés.

⁽⁶⁵⁾ G. BEAUVALET, G. CHAMPETIER et R. TERTIAN, *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 2088.

a) COMPARAISON DES DIAGRAMMES RILSAN/*N-n*-PROPYL POLYUNDÉCANAMIDE. — Le *N-n*-propyl polyundécanamide (à 50 p. 100 de substitution), non étiré, est évidemment exempt d'orientation (fig. 25 *b*). Dans l'anneau principal A on peut distinguer :

— un halo diffus caractérisant une phase amorphe ou mal organisée A_1 ;

— un anneau fin caractérisant une phase cristalline A_2 .

L'anneau central B est à rattacher à la période de fibre du polyamide.

Après étirage (fig. 25 *c*), A_2 disparaît totalement tandis qu'apparaissent les taches caractéristiques du rilsan orienté. A l'aide d'une caméra tournante, à secteurs, nous avons réalisé des enregistrements simultanés du rilsan et du dérivé substitué, sur des échantillons étirés ou non ; ils démontrent qu'on ne peut mettre en évidence aucune variation des positions des taches ou anneaux de diffraction lorsque l'on passe du rilsan au dérivé *N-n*-propylé.

Dans le diagramme de l'échantillon étiré, l'anneau A_1 persiste et il subsiste aussi un anneau central B', peu net.

Sur des filaments en extension (fig. 25 *d*) on ne note pas de différence appréciable avec le diagramme précédent.

b) INFLUENCE DU SUBSTITUANT. — Quel que soit le substituant (méthyle, fig. 26 *a*, éthyle, fig. 26 *b*, *n*-butyle, 26 *c*, isobutyle, 26 *d*) les diagrammes présentent les mêmes caractéristiques.

Contrairement aux résultats de Wittbecker ⁽¹²⁾ obtenus sur les nylons substitués, les clichés effectués sur le dérivé isobutylé étiré, étiré en extension, étiré après relaxation, sont tous identiques et confirment les différences entre les deux familles, différences déjà signalées dans l'étude des propriétés mécaniques.

c) INTERPRÉTATION. — Les propriétés mécaniques et les diagrammes de rayons X montrent que les chaînes des copolyundécanamides étudiés contiennent des blocs amides secondaires étendus qui donnent au copolymère son caractère cristallin. Ces blocs sont noyés dans un matériau amorphe qui s'organise mal. La disparition des propriétés élastiques est due à une rigidité trop marquée des blocs amines secondaires, l'agitation thermique et la désorganisation provenant des groupements latéraux n'étant pas suffisantes pour détruire l'arrangement cristallin obtenu après étirage.

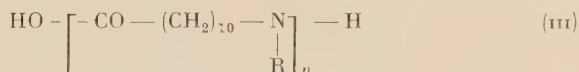
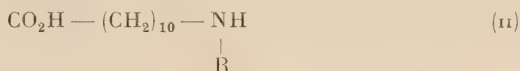
Cette opposition très nette avec les nylons analogues, à caractère élastique, peut provenir soit d'une cinétique de réaction différente (nous n'avons pas trouvé de résultats concernant les constantes de vitesse dans le cas des mélanges diacides/diamines primaires/diamines secondaires/diamines primaires-secondaires), soit de réarrangements plus importants limitant l'étendue des blocs amides secondaires.

L'utilisation de taux de substitution variés, de groupements latéraux

divers (constantes de vitesse variables) doit permettre de synthétiser une famille de polymères dont les propriétés élastiques seront échelonnées entre celles du type caoutchouc (faible ténacité, faible module élastique, fort allongement à la rupture) et celles des polyamides classiques (forte ténacité, fort module élastique, faible allongement à la rupture). Les résultats que nous avons obtenus montrent que les deux classes de polyamides (diacide/diamine et aminoacide) ont dans ce domaine, des comportements très différents,

CONCLUSION

Divers polyundécanamides (III) ont été préparés par polycondensation et copolycondensation des aminoacides (II) :



Les acides amino-11 undécanoïques ont été obtenus par réaction des amines primaires sur le dérivé bromé (I), en présence ou non d'un solvant (eau, alcool).

Deux types de structures ont été mis en évidence par acidimétrie en milieu alcoolique et par spectrographie d'absorption dans l'ultra-violet et l'infrarouge.

En solution, comme à l'état solide, les aminoacides aliphatiques sont sous la forme ionique ; les produits aromatiques ne sont pas ionisés.

Les spectres infrarouges permettent de fixer les fréquences d'absorption caractéristiques des ions NH_2^+ . Les fréquences des vibrations de déformation de ce groupement (vibrations identiques à celles du méthylène) ont été identifiées entre 1 655 et 1 750 cm^{-1} (4 modes de vibration).

Tous ces aminoacides se polycondensent à 210°-255° C, mais la vitesse de réaction diminue régulièrement lorsque l'encombrement du groupement porté par l'azote croît, et devient nulle pour le dérivé tertio-butylé.

L'avancement de la réaction a été suivi par différents procédés :

— La sublimation des monomères rend la thermogravimétrie difficilement applicable. Cependant, une correction peut être effectuée si la perte de poids atteint une valeur limite.

La détermination de la résistance, comme la thermogravimétrie,

est une mesure de l'avancement de la polycondensation et par conséquent n'est intéressante que pour les faibles masses moléculaires.

— Le dosage acidimétrique des groupements terminaux nous a permis de tracer, avec une précision acceptable, les courbes représentant les variations du degré de polycondensation moyen en nombre en fonction du temps de polycondensation.

Les résultats obtenus s'interprètent simplement en supposant que la polyamidification est du troisième ordre, la vitesse de disparition des extrémités acides ou amines (N nombre d'extrémités par unité de volume) étant de la forme :

$$-\frac{dN}{dt} = kN^3.$$

Les courbes $(\overline{DP}_n)^2 = f(t)$, approximativement linéaires, sont en accord avec un ordre global de trois, par rapport au temps.

La diminution des interactions entre chaînes polyamidiques se traduit par une chute brutale du point de fusion :

	Polyundécaneamide (interactions hydrogène)	186° C
N-Méthyl	» » (» électrostatiques).	80° C
N-Alcyl	» » (» Van der Waals).	— 25° C

Corrélativement la solubilité du polymère augmente.

Le dérivé hydroxylé se réticule très rapidement (1 heure à 210° C) ce qui empêche toute réaction sur les fonctions alcools.

Les dérivés aromatiques ont toujours, dans les conditions opératoires utilisées, de faibles masses moléculaires. Cependant leur grande solubilité permet d'envisager des modifications intéressantes par substitution sur le noyau aromatique.

Le polyamide allylique devient insoluble après 10 heures de chauffage à 210° C ; la position particulière de la double liaison lui confère des propriétés spéciales. Le N- ω -undécényl polyundécaneamide ne se gélifie que très lentement (25 heures à 210° C) ; son insaturation reste pratiquement égale à la valeur théorique. Dans les deux cas nous n'avons pas trouvé d'accélérateur ou d'inhibiteur de polymérisation actifs dans les conditions de la polycondensation.

L'étude théorique de la copolyamidification est rendue difficile par les différences dans les constantes de vitesse. Si le système d'équations différentielles régissant la cinétique de la réaction s'établit aisément, il ne peut être résolu que dans certains cas particuliers.

Au point de vue expérimental, les facteurs influençant les propriétés des copolymères ne sont pas facilement séparables. Nous avons étudié

l'effet du substituant en fixant le taux de substitution à 50 p. 100, et mis en évidence les propriétés suivantes.

— Le point de fusion des copolycondensats (acide amino-II undécanoïque/dérivé N substitué) est indépendant de la nature du reste R porté par l'azote.

— Les propriétés mécaniques varient avec l'encombrement du groupement R mais, simultanément, la masse moléculaire et la distribution des motifs constituant la chaîne polyamidique exercent une action importante.

— Contrairement au « nylon » N-isobutylé (à 50 p. 100), le « rilsan » isobutylé ne présente pas de caractère élastique.

— Les clichés radiocristallographiques confirment cette différence qui semble actuellement délicate à expliquer.

*(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
École Supérieure de Physique et Chimie, Paris).*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'aluminium en chimie macromoléculaire.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

JEAN SARRAILH.

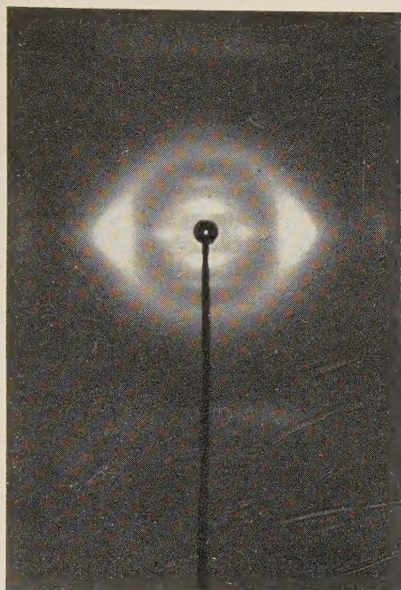


Fig. 25 a.

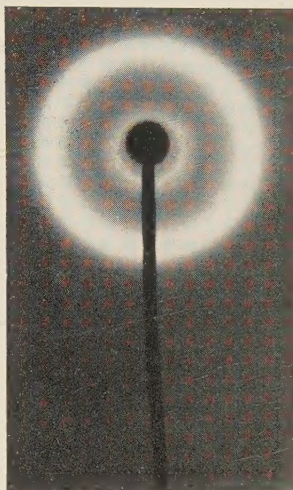


Fig. 25 b.

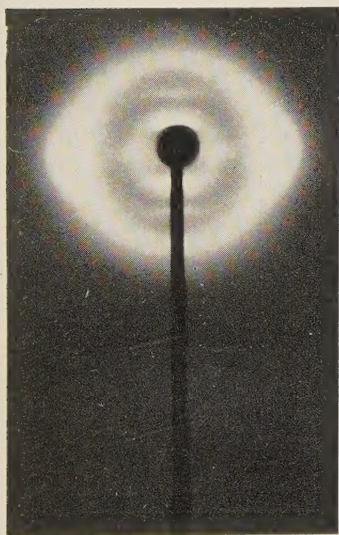


Fig. 25 c.

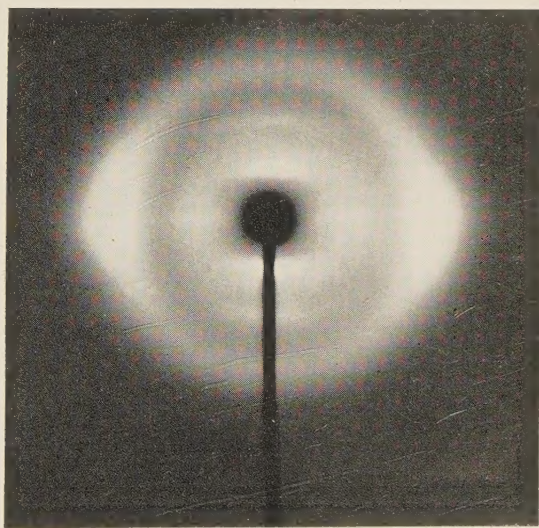


Fig. 25 d.

— a : Rilsan étiré, $A = 3$ cm.

— c : Dérivé N-n-propylé étiré,
 $A = 4$ cm.

Fig. 25.

— b : Dérivé N-n-propylé non étiré,
 $A = 4$ cm.

— d : Dérivé N-n-propylé sous tension,
 $\varnothing = 360/\pi$.

PLANCHE II

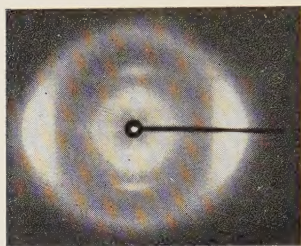


Fig. 26 a.

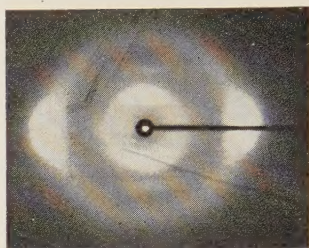


Fig. 26 b.

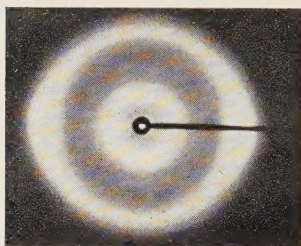


Fig. 26 c.

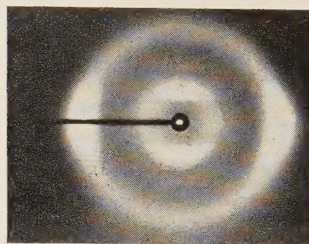


Fig. 26 d.

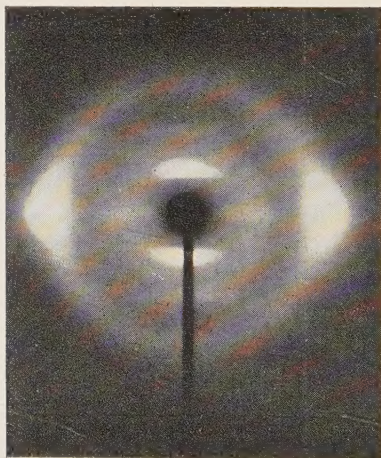


Fig. 26 e.

- a : Dérivé N-méthylé étiré,
 $\Lambda = 4$ cm.
- b : Dérivé N-éthylé étiré, $\Lambda = 4$ cm.
- c : Dérivé N-n-butylé étiré,
 $\Lambda = 4$ cm.
- d : Dérivé N-isobutylé étiré,
 $\Lambda = 4$ cm.
- e : Dérivé isobutylé sous tension,
 $\phi = 360/\pi$.

